

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT  
INSTITUT DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DÉPARTEMENT DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Visa du chef de  
département des  
Sciences et de la  
Technologie

Signature:.....

Date :.....

# ÉTUDE THÉORIQUE D'UN TRANSFORMATEUR DE CHALEUR À ADSORPTION ZÉOLITHE-EAU ALIMENTÉ PAR UN CAPTEUR SOLAIRE

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de master en  
«*Installations Énergétiques et Turbomachines*»

Encadreur: ZEBBAR Djallel,  
Professeur

Signature: .....

Date: .....

Réalisé par : GUELIB Asmaa

Signature: .....

Date: .....

Membres du jury

MOSTEFA K.

KHERRIS S.

ZEBBAR Djallel

MAA (*Président*)

MCA (*Examineur*)

Prof (*Encadreur*)

## REMERCIEMENTS

*Avant tout je remercie **DIEU** Le Grand qui m'a accordé la patience et la confiance pour terminer ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur ZEBBAR Djallel professeur au centre universitaire de Tissemsilt pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude. Je le remercie pour son implication, son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail.*

*Aux membres du jury qui ont pris sur leur temps et aménager leur volonté pour examiner et porter une analyse critique sur mon travail.*

## **DEDICACE**

*Je tiens à dédier ce mémoire :*

*À ma chère mère et à mon cher père, en témoignage de leur gratitude de leurs dévouement, de leurs soutien permanent durant toutes mes année d'études, leurs sacrifices illimités, leurs réconforts moral. Ils ont consenti tant d'effort pour mon éducation, mon instruction et pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes affections sans limite.*

*À mes sœurs et mon frère et toute la famille.*

*À tous mes enseignants chacun par son nom*

*À tous mes amis.*

**GUELIB Asmaa**

REMERCIEMENTS .....	1
DEDICACE.....	2
Liste de figures .....	8
Liste de tableaux.....	10
Nomenclature .....	11
Introduction générale.....	13
<b>Chapitre 1 : Estimation du rayonnement solaire</b> .....	<b>16</b>
Introduction .....	17
1.1 Définitions .....	17
1.2 Le mouvement de la terre .....	18
1.3 Les coordonnées géographiques.....	18
1.3.1 La longitude (L).....	18
1.3.2 La latitude du lieu $\varphi$ .....	19
1.3.3 L'altitude (Z).....	19
1.4 Données astronomiques.....	19
1.4.1 Déclinaison solaire .....	19
1.4.2 L'angle horaire ( $\omega$ ) .....	20
1.4.3 Rayonnement solaire extraterrestre .....	20
1.5 Les coordonnées horizontales .....	20
1.5.1 L'azimut-a .....	21
1.5.2 La hauteur -h- du soleil .....	21
1.6 Le rayonnement solaire .....	21
1.6.1 Répartition spectrale du rayonnement solaire .....	21
1.7 Les compositions de rayonnement solaire.....	22
1.7.1 Le rayonnement direct.....	23
1.7.2 Le rayonnement diffus.....	23
1.7.3 Le rayonnement réfléchi.....	23
1.7.4 Le rayonnement global.....	23
1.8 Modèles d'estimation du rayonnement solaire terrestre :.....	23
1.8.1 Modèles de Perrin de Brichambaut .....	23
1.8.1.1 Formules de Perrin de Brichambaut .....	23
1.8.2 Evaluation du rayonnement solaire instantané sur une surface horizontale.....	23
1.9 Appareils de mesures du rayonnement solaire .....	24
1.9.1 L'héliographe de Campbell-Stockes.....	24
1.9.2 Le Pyranomètre .....	25
1.9.3 Le Pyrhéliomètre .....	26

1.9.4 L'Albedomètre .....	26
1.10 Captage de rayonnement solaire.....	26
1.10.1 le capteur solaire plan.....	26
1.10.2 Description du capteur plan.....	27
1.10.2.1 Le vitrage (couvercle) .....	27
1.10.2.2 L'absorbeur .....	28
1.10.2.3 L'isolant.....	28
1.10.2.4 Le fluide caloporteur .....	29
1.10.2.5 Le boîtier .....	29
1.10.3 Principes de fonctionnement d'un capteur plan solaire .....	29
Conclusion.....	30
<b>Chapitre 2: Thermodynamique de l'adsorption .....</b>	<b>31</b>
Introduction .....	32
2.1 Description du phénomène d'adsorption.....	32
2.1.1 Définitions .....	32
2.1.2 Type d'adsorption.....	33
2.1.3 Facteurs Influençant le phénomène d'adsorption.....	34
2.1.3.1 Facteurs caractérisant l'adsorbant .....	34
2.1.3.2 Influence de l'adsorbat .....	35
2.1.3.3 Influence de la Température.....	35
2.1.4 Utilisation de l'adsorption .....	36
2.1.5 Couple adsorbant-adsorbat .....	36
2.1.5.1 Couple zéolithe-eau .....	36
2.1.6 Équilibre d'adsorption.....	36
2.1.7 Classifications des isothermes d'adsorption.....	37
2.1.7.1 Isotherme de type I .....	37
2.1.7.2 Isotherme de type II.....	37
2.1.7.3 Isotherme de type III .....	38
2.1.7.4 Isotherme de type IV .....	38
2.1.7.5 Isotherme de type V.....	38
2.2 Chaleur isostérique d'adsorption.....	38
2.3 Les modèles mathématiques de l'adsorption.....	39
2.3.1 Modèle de Langmuir .....	40
2.3.2 Modèle de Freundlich.....	40
2.3.3 Extensions du modèle de Langmuir .....	40
2.3.4 Autres théories.....	41

Conclusion.....	41
<b>Chapitre 3 : Les zéolithes</b> .....	<b>44</b>
Introduction .....	45
3.1 Définition.....	45
3.2 Composition de zéolithes .....	45
3.3 Structure poreuse des zéolithes .....	46
3.4 Les types des zéolithes .....	47
3.4.1 Zéolithe naturelle.....	47
3.4.2 Zéolithe synthétique .....	48
3.5 Nomenclature et classification des zéolithes.....	49
3.5.1 Classification des zéolithes .....	49
3.6 Les propriétés acido-basiques des zéolithes.....	50
3.6.1 Nature des sites.....	50
3.6.1.1 Sites de Brönsted .....	50
3.6.1.2 Sites de Lewis.....	51
3.7 Les propriétés des zéolithes.....	51
3.7.1 Adsorption des gaz .....	51
3.7.2 Tamis moléculaire .....	51
3.7.3 Adsorption/ désorption de l'eau .....	51
3.7.4 Adsorption des liquides organiques et minéraux.....	51
3.7.5 Capacité d'échange cationique .....	52
3.7.6 Catalyse .....	52
3.7.7 Stockage et restitution d'énergie .....	52
3.8 Synthèse des zéolithes .....	52
3.9 Facteurs influent sur la synthèse des zéolithes.....	52
3.9.1 La nature des réactifs et la composition de mélange .....	53
3.9.2 L'influence de PH .....	53
3.9.3 Le vieillissement.....	53
3.9.4 L'ajout de germes .....	53
3.9.5 L'agitation .....	54
3.9.6 Influence de la température de synthèse.....	54
3.9.7 Influence de la durée de synthèse :.....	54
3.10 Mécanismes de formation des zéolithes .....	55
3.11 Secteurs d'utilisation .....	56
3.11.1 Agriculture.....	56
3.11.2 Protection de l'environnement .....	56

3.11.3 Machines thermiques et gaz industriels.....	56
3.11.4 Médecine .....	56
Conclusion.....	57
<b>Chapitre 4: Les Transformateurs de chaleur .....</b>	<b>58</b>
Introduction .....	59
Recherche bibliographique.....	59
4.1 Principe de fonctionnement d'un transformateur de chaleur .....	61
4.2 Classification des transformateurs de chaleur .....	61
4.2.1 Transformateurs de chaleur à absorption .....	61
4.2.2 Les transformateurs de chaleur à adsorption .....	62
4.2.2.1 Principe de fonctionnement.....	62
4.3 Applications des transformateurs de chaleur.....	63
4.4 Les avantages de transformateur de chaleur.....	63
4.5 Avantages et inconvénients des machines à adsorption.....	63
4.5.1 Avantages des transformateurs de chaleur à adsorption.....	64
Conclusion.....	64
<b>Chapitre 5: Étude et analyse du cycle idéal d'un transformateur de chaleur à adsorption .....</b>	<b>65</b>
Introduction .....	66
5.1 Description sommaire de machine .....	66
5.2 Description théorique du cycle intermittent: .....	67
5.3 La modélisation et calcul thermodynamique d'un cycle de transformateur de chaleur à adsorption .....	69
5.3.1 La chaleur de désorption $Q_{1-2}$ .....	69
5.3.2 La chaleur d'adsorption $Q_{3-4}$ .....	70
5.3.3 La chaleur isostérique d'adsorption $Q_{st}$ .....	70
5.3.4 La chaleur dans l'évaporateur $Q_{ev}$ .....	71
5.3.5 Le travail de la pompe $W_p$ .....	71
5.4 Évaluation du COP du cycle .....	71
5.5 Le rendement selon la 2 <sup>ème</sup> loi .....	71
5.6 Le coefficient de performance réversible .....	71
5.7 Méthode de modélisation .....	71
5.8 Résultats et discussion.....	72
5.8.1 Impact de la concentration $x$ sur la chaleur isostérique d'adsorption $Q_{st}$ .....	74
5.8.2 La variation de température d'adsorption $T_3$ en fonction de température de condensation $T_c$ .....	74
5.8.3 La variation de COP en fonction de température de condensation $T_c$ .....	75
5.8.4 Influence de la température d'adsorption $T_3$ sur le COP .....	76

5.8.5 Effet de la température du panneau $T_2$ sur le COP.....	76
5.8.6 Influence de la variation de la température de condensation $T_c$ sur le $COP_{rév}$ .....	77
5.8.7 Effet de la température de condensation $T_c$ sur le rendement $\eta_{II}$ .....	78
5.8.8 Impact de la température d'adsorption $T_3$ sur le rendement $\eta_{II}$ .....	78
5.8.9 Influence de la température dans l'évaporateur $T_e$ sur la chaleur $Q_{3-4}$ .....	79
Conclusion.....	80
Conclusion générale .....	82
Perspective.....	83
Bibliographie .....	84
ANNEXES .....	90
Publication 1 .....	91
Publication 2 .....	95
Résumé .....	98
Abstract .....	98
ملخص .....	98



## Liste des figures

Fig.1.1— Le mouvement de la terre autour du soleil.....	18
Fig.1.2 — Schématisation de la longitude .....	19
Fig.1.3— Schématisation de la latitude .....	19
Fig1.4 — Déclinaison du soleil en fonction des mois de l'année .....	20
Fig.1.5 — les coordonnées horaires .....	20
Fig.1.6 — Les coordonnées horizontales .....	21
Fig.1.7 — Répartition spectrale du rayonnement solaire .....	21
Fig.1.8 —Type de rayonnement solaire .....	23
Fig.1.9 — L'héliographe .....	25
Fig.1.10 — Pyranomètre .....	25
Fig.1.11 — Pyrhéliomètre .....	26
Fig.1.12 — Les différents composants d'un capteur plan .....	27
Fig.1.13 — Schéma des Différents pertes générées par les constituants du capteur solaire plan .....	29
Fig.2.1—Illustration de phénomène d'adsorption .....	33
Fig.2.2—Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.....	35
Fig.2.3 — Allure générale des isothermes, isobares et isostères d'adsorption .....	37
Fig.2.4 — Les différents types d'isothermes d'adsorption .....	38
Fig.2.5 — Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption .....	39
Fig.3.1 — Structure d'une unité fondamentale d'une zéolithe.....	46
Fig.3.2— Modèle de structure de zéolithes .....	46
Fig.3.3 — Tailles typiques de pores de zéolithe illustrée avec le modèle d'emballage d'oxygène ....	47
Fig.3.4 — Deux zéolithes naturelles : la Scolecite (à droite) et la Stilbite (à gauche).....	48
Fig.3.5 — Représentation de l'acidité de Bronsted sur une zéolithe .....	51
Fig 3.6 — Représentation de l'acidité de Lewis sur une zéolithe .....	51
Fig.3.7 — Influence de l'agitation sur la synthèse des zéolithes pour une même composition du gel de synthèse .....	54
Fig.3.8 — Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A (LTA). Le premier produit formé est la zéolithe A. Avec une durée de réaction plus longue elle se transforme en Sodalite (SOD) puis en phase dense.....	55
Fig.3.9 — Mécanismes de formation des zéolithes.....	56
Fig.4.1 — Transformateur de chaleur à absorption.....	62
Fig.4.2 — Transformateur de chaleur à adsorption.....	63
Fig.5.1 — Trajet thermodynamique d'un transformateur de chaleur de base dans un diagramme de Clapeyron. ....	67
Fig.5.2 — Phase de chauffage dans le cycle de désorption.....	68
Fig.5.3 — Phase de refroidissement dans le cycle d'adsorption. ....	69

Fig.5.4 – Les domaines isostériques de zéolithe 13X.....	72
Fig.5.5 – Variation de la chaleur isostérique d’adsorption $Q_{st}$ en fonction de la concentration de l’adsorbat.....	74
Fig.5.6 – Variation de la température d’adsorption $T_3$ en fonction de température de condensation $T_c$ .....	75
Fig.5.7 – Influence de température de condensation $T_c$ sur le COP .....	75
Fig.5.8 – Influence de température d’adsorption $T_3$ sur le COP.....	76
Fig.5.9 – Effet de la température maximale de panneau $T_2$ sur le COP.....	77
Fig.5.10 –Influence de la variation de température de condensation $T_c$ sur le $COP_{rév}$ .....	77
Fig.5.11 – Effet de la température de condensation $T_c$ sur le rendement $\eta_{II}$ .....	78
Fig.5.12 – Impact de la température d’adsorption $T_3$ sur le rendement $\eta_{II}$ .....	79
Fig.5.13– Influence de la température dans l’évaporateur $T_e$ sur la chaleur $Q_{3-4}$ .....	80

## Liste des tableaux

Tableau 1.1— Bandes spectrales du rayonnement solaire .....	22
Tableau 1.2 — Les valeurs des formules de Perrin de Brichambaut .....	24
Tableau 2.1— Différences principales entre les deux types d'adsorption .....	34
Tableau 2.2 — Caractéristiques physiques principales des adsorbants .....	36
Tableau 2.3 — Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs.....	42
Tableau 3.1 — Quelques codes et structures des zéolithes synthétiques .....	49
Tableau 3.2 — Classification des zéolithes selon le modèle S.B.U .....	50
Tableau 5.1 — Coefficients de l'équation du D-A de couple utilisé .....	70
Tableau 5.2 — Résultats du calcul .....	73

## Nomenclature

### Symboles

a	L'azimut [degré (°)]
b	Constante de Langmuir [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
b', t	Constante de Toth
c	La vitesse de la lumière [m/s]
C <sub>e</sub>	Concentration en phase gaz à l'équilibre [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
C <sub>z</sub>	La capacité thermique du lit de zéolithe [kJ/(kg K)]
C <sub>w</sub>	La capacité thermique de la vapeur d'eau [kJ/(kg K)]
D	Le rayonnement diffus [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]
E	Le flux de rayonnement solaire [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]
E <sub>0</sub>	La constante solaire [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]
E <sub>1</sub>	L'énergie [Joule]
F	constante de Freundlich [ $\text{mmol}^{1-1/n} \cdot \text{m}^{31/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ]
G	Le rayonnement global [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]
h	La hauteur du soleil [degré (°)]
h <sub>1</sub>	La constante de Planck [J/s]
h <sub>fg</sub>	L'enthalpie d'évaporation de l'eau [kJ/kg]
$\bar{H}_d$	Le rayonnement moyen diffus sur une surface horizontale [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]
$\bar{H}$	Le rayonnement solaire moyen mensuel [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]
I	rayonnement direct [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]
$\bar{K}_t$	Coefficient de transmission
K	Une constante déterminée par les caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbat.
L	La longitude [degré (°)]
n	numéro du jour de l'année
p	la pression partielle d'équilibre en régime permanent [Pa]
P <sub>s</sub>	la pression saturante de l'adsorbat [Pa]
P <sub>c</sub>	pression de condensation [Pa]
P <sub>e</sub>	la pression dans l'évaporateur [Pa]
q (p)	isotherme d'adsorption
Q <sub>st</sub>	la chaleur isostérique d'adsorption [kJ/kg]
q <sub>e</sub>	quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse [ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ]

$q_{\max}$	quantité maximale adsorbable par unité de masse [mol.g <sup>-1</sup> ]
$Q_{1-2}$	La chaleur de désorption [kJ/(kg de zéolithe)]
$Q_{3-4}$	La chaleur d'adsorption [kJ/(kg de zéolithe)]
$Q_e$	La chaleur dans l'évaporateur [kJ/kg]
R	Constante individuelle du vapeur d'eau [(J/kg K)]
r	coefficient de corrélation
$\Delta H$	la variation d'enthalpie de l'adsorbat sur l'adsorption [kJ/kg]
$T_1$	Température au début de désorption [K]
$T_2$	Température de panneau [K]
$T_3$	Température maximale d'adsorption [K]
$T_4$	Température minimale dans la phase d'adsorption [K]
$T_{\text{sat}}$	Température de saturation [K]
$T_e$	Température d'évaporation [K]
$T_c$	Température de condensation [K]
$V_f$	Volume spécifique [m <sup>3</sup> / Kg]
$W_P$	Le travail de la pompe [kJ/(kg zéolithe)]
X	La concentration (masse adsorbé par unité de masse d'adsorbant) [Kg/Kg]
$X_0$	La concentration limite
Z	L'altitude [m]

### **Symboles grecques**

$\varphi$	La latitude du lieu [degré(°)]
$\delta$	La déclinaison solaire [degré (°)]
$\lambda$	longueur d'onde [nm]
$\omega$	L'angle horaire [degré (°)]
$\eta_{II}$	Le rendement selon la deuxième loi [%]

### **Les abréviations**

AHT	Transformateur de chaleur à adsorption
AL	Aluminium
BOG	Boggsite
BEA	la zéolithe Bêta
B.E.T.	Brunauer-Emmet-Teller
CLO	Cloverite

COP	Le coefficient de performance [%]
COP <sub>rév</sub>	Le coefficient de performance réversible [%]
D-A	Dubin et Astakhov
FAU	la structure Faujasite
GME	Gmelinite
IZA	Association internationale des zéolithes
I.R	Infrarouge
LTA	Lind type A
MOR	Mordenite
m.e.	Milieu environnement
N	Nord
O	Oxygène
S	Sud
SOD	Sodalite
SBU	Secondary Building Unit
Si	Silice
TS-1	silicate de titane
U.V	rayonnement ultraviolet
ZSM-5	zéolithe synthétisée par Mobil

### **Indices**

ads	Adsorbeur
c	Condenseur
dés	Désorbeur
e	évaporateur
max	maximale
min	minimale
p	Pompe
rév	réversible
sat	Saturation
st	isostérique

# Introduction générale

## **Introduction générale**

Comme de nombreux processus gaz-solide, l'adsorption-désorption de la vapeur d'eau sur les zéolithes peut être utilisée pour réaliser différents systèmes thermodynamiques parmi lesquels les plus importants sont: le stockage de chaleur avec effet de pompe à chaleur en mode décharge, c'est-à-dire système de réfrigération, transformateur de chaleur [1].

Les transformateurs thermiques à adsorption sont des dispositifs permettant de transférer la chaleur des niveaux de basse température aux niveaux de température élevée au moyen de l'énergie thermique disponible, ils représentent une solution optimale pour améliorer l'énergie résiduelle [2].

Dans ce contexte, le présent travail constitue une contribution à l'étude et à l'analyse d'un transformateur de chaleur à adsorption utilisant le couple zéolithe-eau. Il est subdivisé en cinq chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré uniquement à l'estimation du rayonnement solaire. Il renferme les définitions, la formulation mathématique, les modèles d'estimation et les appareils de mesure du rayonnement solaire instantané ainsi le capteur solaire plan.

Dans le deuxième chapitre consacré à l'adsorption sont présentés les différents phénomènes nécessaires à son étude, suivis par une description succincte des modèles mathématiques décrivant les isothermes d'adsorption.

Quant aux zéolithes, elles sont exposées dans le troisième chapitre. On y retrouve d'abord la définition de la zéolithe suivie par la description de ses structures, ses types, ses propriétés et enfin ses domaines d'utilisation.

Le quatrième chapitre concerne les transformateurs de chaleur sont mentionnés d'abord les travaux publiés en relation avec ces machines, suivis par la description de leur mode de fonctionnement et leur classification, mettant l'accent sur le transformateur de chaleur à adsorption objet du présent mémoire. Le chapitre est clôturé par le dénombrement des avantages et des inconvénients des transformateurs thermiques.

Le dernier chapitre porte sur l'analyse thermodynamique et l'optimisation du fonctionnement d'un transformateur de chaleur à adsorption à partir des données fondamentales relatives aux températures de fonctionnement de la machine. L'analyse de cycle de base de Clapeyron associé à cette machine, permet de mettre en relief l'influence des différents paramètres sur l'efficacité de la machine.

Enfin une conclusion générale relatant les principaux résultats est présentée.



# Chapitre 1

## Estimation du rayonnement solaire

## Introduction

L'énergie solaire est une source d'énergie renouvelable importante pour le pays. Par conséquent, il est nécessaire de quantifier le potentiel solaire d'une zone, mais la réalisation de cet objectif nécessite d'abord une estimation adéquate du rayonnement solaire incident sur la surface de la Terre. Généralement, la variabilité spatiale du rayonnement solaire est déterminée par l'interaction des conditions chronologiques, géographiques, atmosphériques et de surface. Cependant, il existe des formules géométriques simples qui permettent une estimation relativement fiable, de sorte que la modélisation spatiale de cette variable est cruciale pour quantifier la disponibilité d'énergie par unité de surface pour son utilisation potentielle [3].

La modélisation du rayonnement solaire a montré des progrès significatifs au cours des dernières décennies, atteignant actuellement l'intégration dans les systèmes d'information géographique qui permettent la quantification de sa distribution spatiale. Il existe une gamme de méthodes d'estimation, les premières utilisent des formulations qui cherchent un paramétrage empirique des conditions physiques locales, en utilisant des mesures dans ce domaine, qui décrivent quantitativement les caractéristiques optiques de l'air par des équations simples et l'atténuation du rayonnement solaire sur la surface (Angstrom, 1924, Liu et Jordan, 1960, Erbs et al., 1982, Iqbal, 1983) [3].

Ce chapitre est consacré à l'étude de toutes les composantes du rayonnement solaire. Il aborde les modèles mathématiques du rayonnement solaire les plus utilisés. Il traite aussi des dispositifs de captage, plus particulièrement le panneau solaire plan.

### 1.1 Définitions

Le soleil est la seule étoile du système solaire et la plus proche de la terre, sa lumière met environ 8 mn et 30 s à nous atteindre [4].

L'astre soleil est de constitution gazeuse, de forme sphérique de  $14 \times 10^5$  km de diamètre, sa masse est de l'ordre de  $2 \times 10^{30}$  kg. Il est constitué principalement de 80% d'hydrogène, de 19% d'hélium, le 1% restant est un mélange de plus de 100 éléments. Il est situé à une distance moyenne de la terre égale à environ 150 millions de km. Sa luminosité totale, c'est-à-dire la puissance qu'il émet sous forme de photons, est à peu près égale à  $4 \times 10^{26}$  W [4].

La terre reçoit une énergie de  $1.8 \times 10^{17}$  W. La valeur du flux de rayonnement solaire  $E$  reçu par une surface perpendiculaire aux rayons solaires placée à la limite supérieure de l'atmosphère terrestre (soit à environ 80 km d'altitude) varie au cours de l'année avec la distance terre-soleil, sa valeur moyenne  $E_0$  est appelée la constante solaire, elle vaut  $E_0 = 1367$  W/m<sup>2</sup>. En première approximation, on peut calculer la valeur du flux de rayonnement solaire  $E$  en fonction du numéro du jour de l'année  $n$  par la relation suivante [5] :

$$E = E_0 [1 + 0.033 \cos(0.984 n)] \text{ (W/m}^2\text{)} \quad (1.1)$$

## 1.2 Le mouvement de la terre :

Dans son mouvement autour du soleil, la terre décrit une ellipse dont le soleil est l'un de ses foyers, la révolution complète s'effectue en une période de 365,25 jours. Le plan de cette ellipse est appelé l'écliptique.

C'est au solstice d'hiver (21 décembre) que la terre est la plus proche du soleil : 147 millions de km.

Au 22 juin la distance terre-soleil vaut 152 millions de km, c'est le jour où la terre est la plus éloignée, c'est le solstice d'été. Le 21 mars et le 21 septembre sont appelés respectivement équinoxes de printemps et équinoxe d'automne. Aux équinoxes le jour et la nuit sont égaux.

En plus de sa rotation autour du soleil, la terre tourne également sur elle-même autour d'un axe appelé l'axe des pôles. Cette rotation s'effectue en une journée. Le plan perpendiculaire à l'axe des pôles et passant par le centre de la terre est appelé l'équateur. L'axe des pôles n'est pas perpendiculaire à l'écliptique, ils font entre eux un angle appelé inclinaison égale à  $23,27^\circ$  [6].

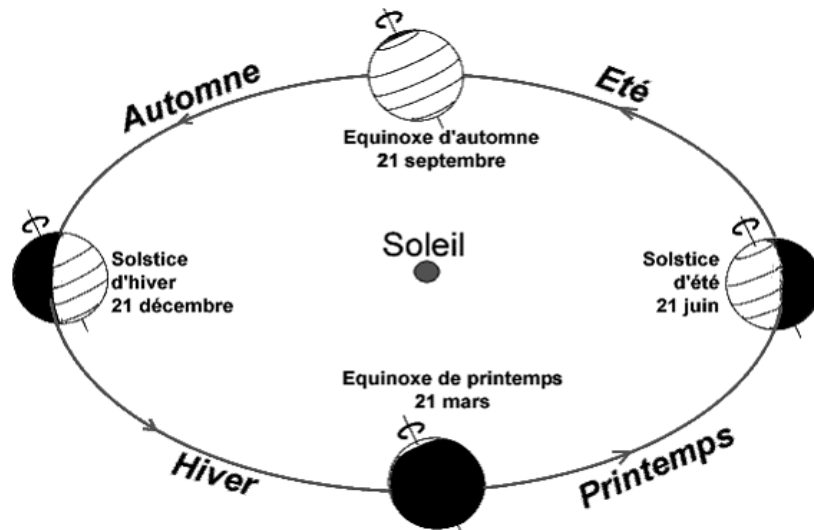


Fig.1.1— Le mouvement de la terre autour du soleil [6].

## 1.3 Les coordonnées géographiques :

Ce sont les coordonnées angulaires qui permettent le repérage d'un point sur la terre [7].

### 1.3.1 La longitude (L) :

Est comptée positivement vers l'est et négativement vers l'ouest, à partir du méridien Greenwich [8].

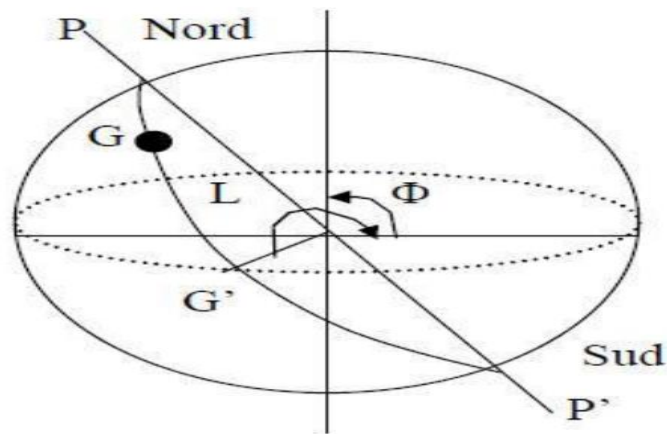


Fig.1.2 – Schématisation de la longitude [7].

### 1.3.2 La latitude du lieu $\varphi$ :

Elle est l'angle que fait la direction centre de la Terre - lieu avec le plan équatorial. Les latitudes comptent de  $-90^\circ$  à  $+90^\circ$  et la latitude de l'équateur est  $0^\circ$ . Les cercles des lignes de latitude entourant la Terre sont parallèles à l'équateur. ( $\varphi > 0$  pour les latitudes Nord (N) ;  $\varphi < 0$  pour les latitudes sud (S)) (Voir Fig.1.3) [9].

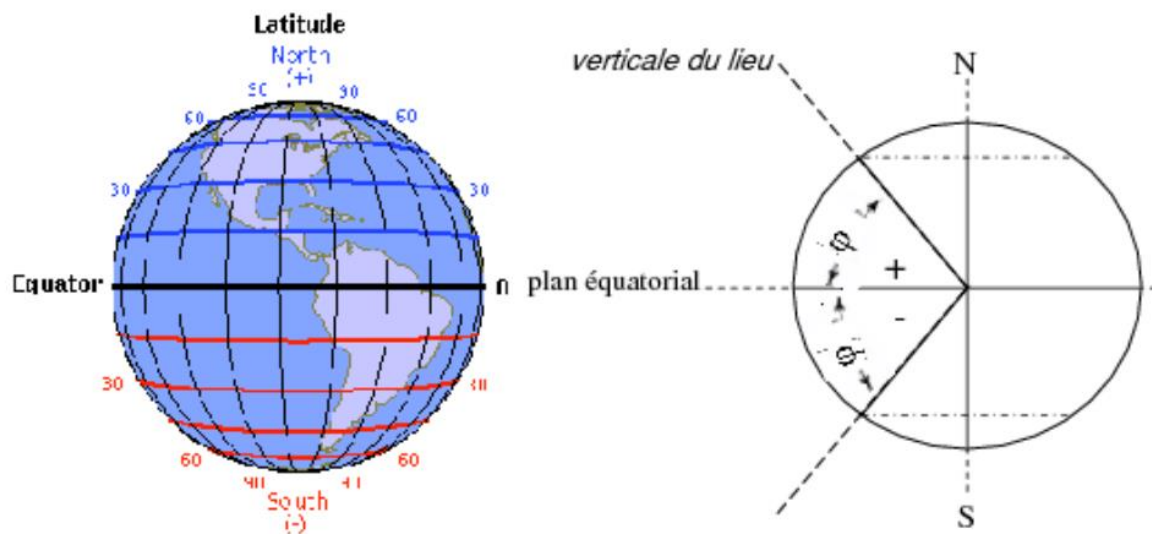


Fig.1.3— Schématisation de la latitude [9].

### 1.3.3 L'altitude (Z) :

L'altitude d'un point correspond à la distance verticale en mètre entre ce point et une surface de référence théorique (niveau moyen de la mer) [10].

## 1.4 Données astronomiques

### 1.4.1 Déclinaison solaire :

La déclinaison solaire ( $\delta$ ) représente l'angle formé par la droite reliant la terre au soleil et le plan équatorial (positif vers le nord) (Fig.1.5). La déclinaison est égale à zéro aux équinoxes d'automne et de printemps et varie de  $+23,45^\circ$  à  $-23,45^\circ$  aux solstices d'hiver et d'été (Fig.1.4).

L'angle de déclinaison ( $\delta$ ) en degré pour n'importe quel jour de l'année (n) peut être exprimé

approximativement par la formule (1.2).

$$\delta = 23.45 \sin\left(360 \times \frac{(284+n)}{365}\right) \quad (1.2)$$

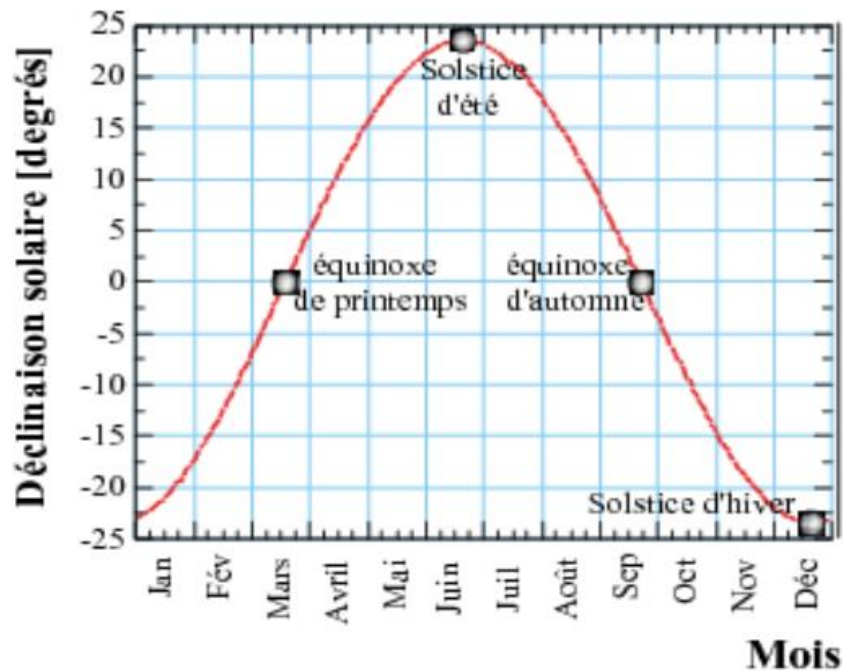


Fig1.4 — Déclinaison du soleil en fonction des mois de l'année [9].

#### 1.4.2 L'angle horaire ( $\omega$ ) :

C'est l'angle que fait la projection de la direction du soleil avec la direction du méridien du lieu [12].

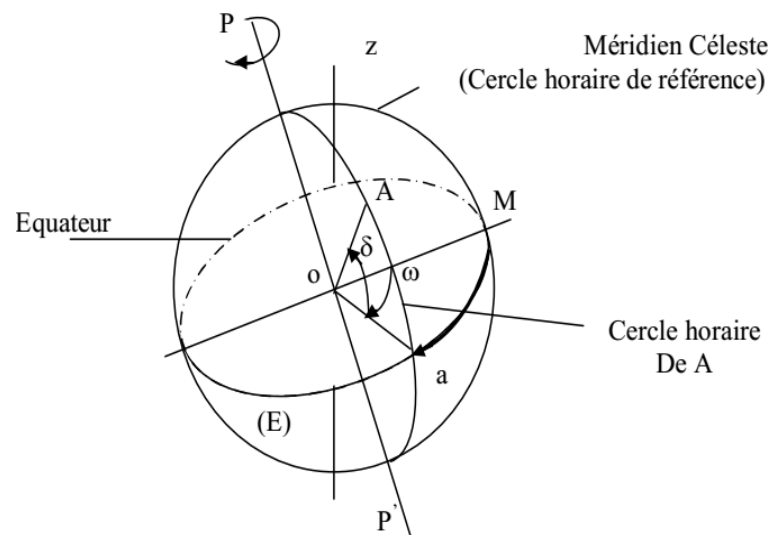


Fig.1.5 — les coordonnées horaires [19].

#### 1.4.3 Rayonnement solaire extraterrestre

Le rayonnement extraterrestre est le rayonnement solaire avant qu'il n'atteigne la couche atmosphérique terrestre [13].

#### 1.5 Les coordonnées horizontales

Le repérage du Soleil s'effectue par l'intermédiaire de deux angles [7, 14, 15]:

### 1.5.1 L'azimut-a :

C'est l'angle que fait la projection sur le sol, de la direction du soleil avec la direction du sud, On peut le compter positivement de 0 à +180° vers l'ouest et négativement de 0 à -180° vers l'est.

### 1.5.2 La hauteur -h- du soleil :

C'est l'angle que fait la direction du Soleil avec sa projection sur un plan horizontal (Fig.1.6) [16].

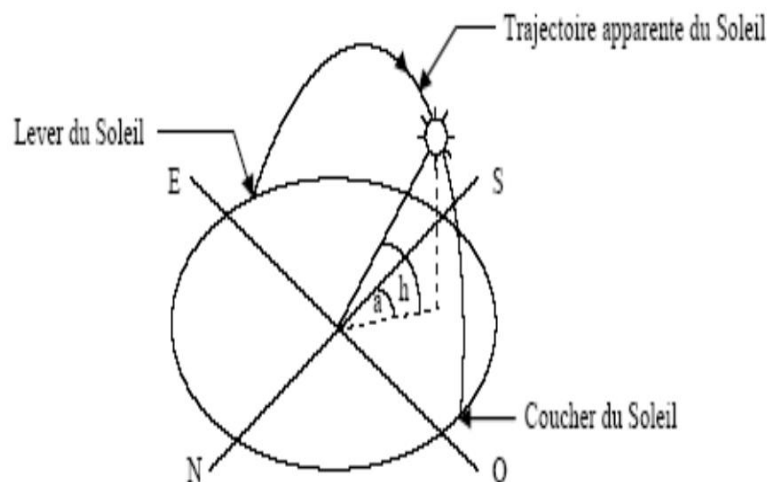


Fig.1.6 – Les coordonnées horizontales [16].

## 1.6 Le rayonnement solaire

Le rayonnement solaire est l'apport énergétique dominant du système terrestre. Environ 30% est dispersée et réfléchiée dans l'espace, les 70% restants étant absorbés par l'atmosphère, la terre et l'océan. Cette énergie détermine la température et la structure de l'atmosphère, réchauffe la surface de la Terre, et soutient la vie. Un équilibre délicat est maintenu entre le rayonnement solaire entrant, l'albédo de la Terre (fraction de rayonnement réfléchiée dans l'espace), et sortant rayonnement infrarouge à ondes longues résultant d'une température moyenne globale modifiée par gaz à effet de serre, nuages et aérosols. Les changements dans l'irradiance solaire auront à la fois effets directs et indirects sur le système climatique terrestre, et les implications d'une de nombreux registres climatiques font état d'un rôle important [17].

### 1.6.1 Répartition spectrale du rayonnement solaire

L'émission d'ondes électromagnétiques par le soleil est convenablement modélisée par un corps noir à 5800 Kelvin, et peut donc être décrit par la loi de Planck. Le maximum d'émission est dans le jaune ( $\lambda_0=570$  nm), et la répartition du rayonnement est à peu près pour moitié dans la lumière visible, pour moitié dans l'infrarouge, avec 1 % d'ultraviolets.

Arrivé au niveau de la mer, c'est-à-dire ayant traversé toute l'atmosphère terrestre, une partie du rayonnement solaire a été absorbée. On peut repérer notamment sur le spectre ci contre les bandes d'absorption de l'ozone (qui absorbe une partie importante des ultraviolets),

du dioxygène, du dioxyde de carbone et de l'eau [18].

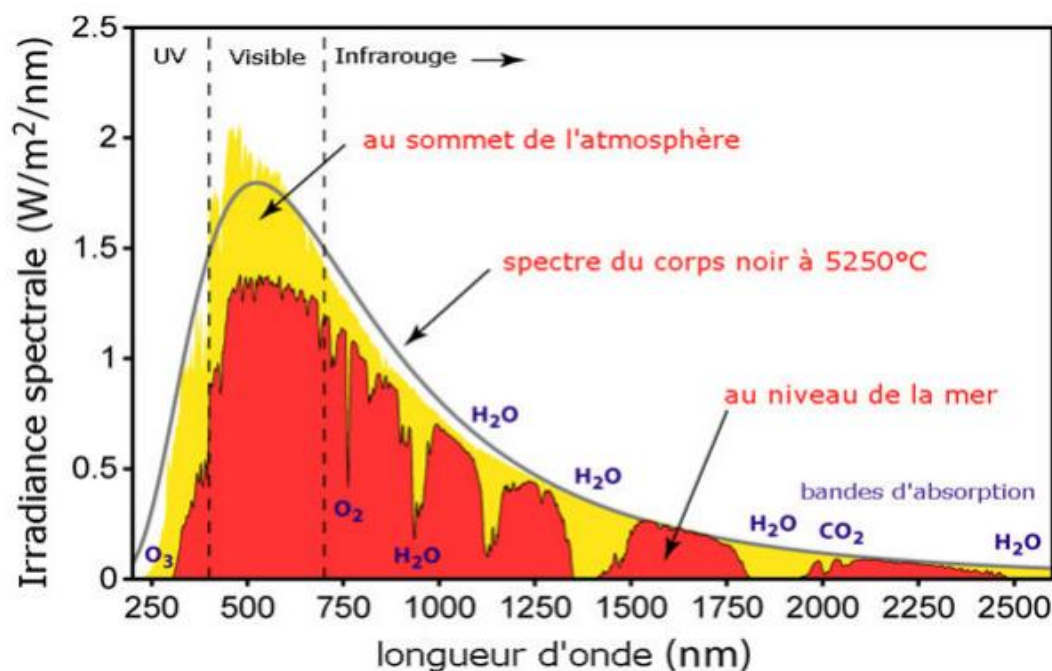


Fig.1.7 – Répartition spectrale du rayonnement solaire [18]

La relation qui relie l'énergie et la longueur d'onde est donnée par [8]:

$$E_1 = h_1 \nu = \frac{h_1 c}{\lambda} \quad (1.3)$$

Où  $E_1$  : l'énergie, exprimée en Joule

$c$  : la vitesse de la lumière en (m/s)

$h_1$  : la constante de Planck ( $h_1 = 6.626 \cdot 10^{-37}$  J/s)

Tableau 1.1— Bandes spectrales du rayonnement solaire [8]

Bande spectrale		Energie solaire rayonnée
Ultraviolet	$\lambda < 0.38 \mu\text{m}$	12%
Visible	$0.38 < \lambda < 0.780 \mu\text{m}$	39%
Infrarouge	$0.78 < \lambda < 4 \mu\text{m}$	48%

### 1.7 Les compositions de rayonnement solaire

Le rayonnement solaire subit un certain nombre d'altérations et d'atténuation aléatoire en traversant l'atmosphère : réflexion sur les couches atmosphériques, absorption moléculaire, diffusion moléculaire et diffusion par les aérosols.

Au niveau du sol, à cause de la diffusion, une partie du rayonnement est diffuse, c'est-à-dire isotrope. L'autre partie, dite directe, est anisotrope. On subdivise le rayonnement solaire parvenant au sol en trois composantes principales qui sont [19] :

### 1.7.1 Le rayonnement direct :

Est le rayonnement solaire atteignant directement la surface terrestre depuis le soleil et celui qui traverse l'atmosphère sans subir de modifications. Il dépend de l'épaisseur de l'atmosphère que la radiation solaire doit traverser et de l'inclinaison des rayons par rapport au sol [20].

### 1.7.2 Le rayonnement diffus :

C'est dû à l'absorption et à la diffusion d'une partie du rayonnement solaire global par l'atmosphère et à sa réflexion par les nuages et les aérosols [21].

### 1.7.3 Le rayonnement réfléchi :

C'est le rayonnement émis par la surface terrestre sous forme réfléchi ou diffuse. Il dépend directement de la nature du sol [20].

### 1.7.4 Le rayonnement global :

Est le rayonnement reçu sur une surface horizontale provenant du soleil et de la totalité de la voûte céleste [22].

Les trois quantités, le rayonnement direct noté I, le rayonnement diffus D, et le rayonnement global G, sont reliés par la relation suivante [23] :

$$G = I.\sin(h) + D \quad (1.4)$$

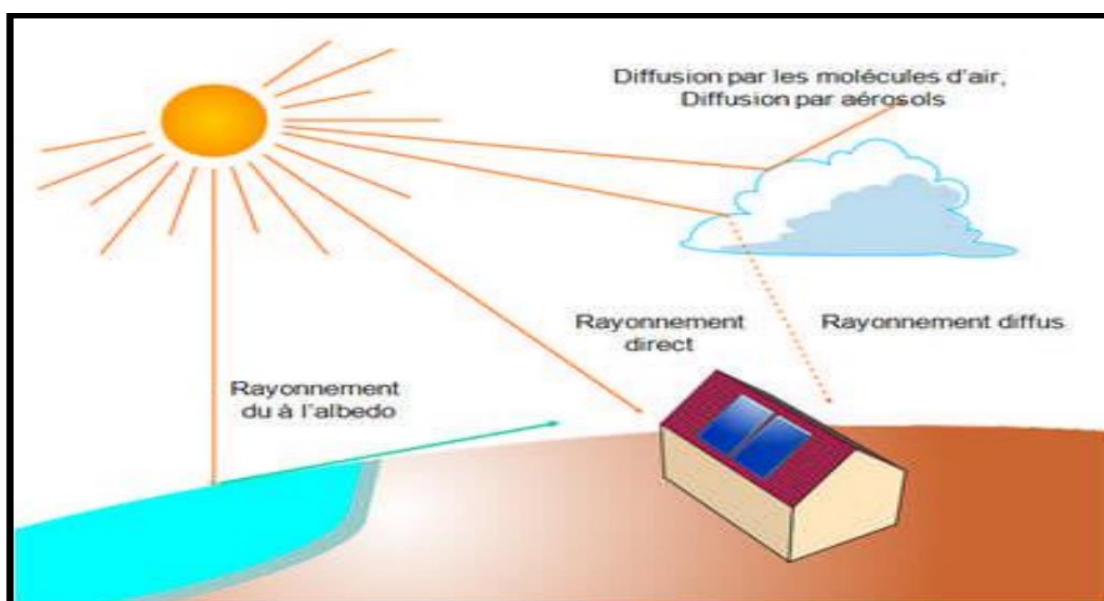


Fig.1.8 —Type de rayonnement solaire [22].

## 1.8 Modèles d'estimation du rayonnement solaire terrestre :

Pour estimé le rayonnement solaire il existe plusieurs modèles les plus connus sont : PERRIN DE BRICHAMBAUT, LIU et JORDAN.

### 1.8.1 Modèles de Perrin de Brichambaut

#### 1.8.1.1 Formules de Perrin de Brichambaut [24]:

$$G = I + D \quad (1.5)$$



G : rayonnement solaire reçu par unité de surface (rayonnement global)

$$I = A \sin(h) \exp\left[\frac{-1}{C \cdot \sin(h+2)}\right] \quad (1.6)$$

I: rayonnement direct

$$D = B[\sin(h)]^{0.4} \quad (1.7)$$

D: rayonnement diffus.

**Tableau1.2**— Les valeurs des formules de Perrin de Brichambaut [24].

Ciel	A	B	C
Très pur	1300	87	6
Moyen	1230	125	4
pollué	1200	187	2.5

### 1.8.2 Evaluation du rayonnement solaire instantané sur une surface horizontale

**Liu et Jordan** (1977), ont développé une corrélation qui montre la relation entre le rayonnement moyen diffus sur une surface horizontale  $\bar{H}_d$  et le rayonnement solaire moyen mensuel mesuré sur une surface horizontale  $\bar{H}$  en terme d'un paramètre météorologique appelé coefficient de transmission, son expression est donnée par :

$$\frac{\bar{H}_d}{\bar{H}} = 1.390 - 4.027\bar{K}_t + 5.531\bar{K}_t^2 - 3.108\bar{K}_t^3 \quad (1.8)$$

### 1.9 Appareils de mesures du rayonnement solaire :

La mesure du rayonnement solaire est assurée directement par des appareils spécifiques :

#### 1.9.1 L'héliographe de Campbell-Stockes

L'héliographe de Campbell-Stockes permet de mesurer avec une résolution de six minutes la durée d'ensoleillement quotidienne .Le principe consiste à focaliser les rayons solaires (grâce à la sphère en verre centrale) sur le diagramme sans que ce dernier ne s'enflamme. Une règle transparente permet ensuite d'apprécier la longueur de la trace de brûlure avec une résolution permettant de mesurer la durée d'insolation à 6 minutes près.

Un héliographe plus récent mesure automatiquement l'insolation c'est un héliographe a fibre optique [26].

La connaissance de la durée d'ensoleillement est utile en météorologie, mais aussi pour les énergéticiens (pour les calculs de production d'eau chaude ou d'électricité par panneaux ou maquettes solaires par exemple), ainsi que pour les écologues (la lumière étant la condition de la photosynthèse) [26].



**Fig.1.9 –L'héliographe [8].**

### **1.9.2 Le Pyranomètre :**

C'est le capteur le plus fréquemment utilisé pour mesurer le rayonnement global ou diffus. Il se compose d'une thermopile composé d'une série de thermocouples avec alternance des soudures chaudes et soudures froides.

Les soudures chaudes sont en contact thermique avec la surface absorbante une «noire» avec une capacité thermique faible.

Les soudures froides sont en contact avec un matériau ayant une capacité thermique relativement élevée et reste à la température ambiante.

Lorsque le rayonnement solaire tombe sur la surface absorbante (noire) la quasi-totalité du rayonnement incident est absorbé. Il en résulte une augmentation de la température à la «jonction chaude» proportionnelle à l'intensité du rayonnement. Une tension est alors générée par la thermopile, qui est proportionnelle à la différence de température entre le «chaud» et le «froid» Cette tension de sortie est converti Watts/metre<sup>2</sup> par l'utilisation d'un facteur de sensibilité. Les pyranomètres ont une réponse spectrale comprise entre 335 et 2200 nm du spectre solaire qui inclut la bande de longueurs d'onde visibles [26].



**Fig.1.10 – Pyranomètre [24].**

### 1.9.3 Le Pyrhéliomètre

La mesure de l'éclairement solaire direct est assurée par un Pyrhéliomètre. Cet appareil est généralement constitué par une thermopile peinte en noir. Cette thermopile est installée dans un tube de 30cm de longueur ayant une ouverture de 5°. Le tube est monté sur un système de poursuite du disque solaire, appelé monture équatorial qui permet au tube d'être pointé constamment vers le soleil. Ainsi à l'exclusion du rayonnement issu de l'atmosphère et de la terre cet appareil ne mesure que le rayonnement directement issu du soleil [27].



Fig.1.11 – Pyrhéliomètre [27].

### 1.9.4 L'Albedomètre :

Il mesure l'albédo qui est définie par le rapport du rayonnement réfléchi au rayonnement global on utilise deux pyranomètres opposés à l'horizontal [26].

### 1.10 Captage de rayonnement solaire

La récupération de l'énergie solaire est faite à l'aide de capteurs solaires. Le rendement maximum de ce dernier est obtenu lorsque celui-ci est placé perpendiculairement au rayonnement solaire.

Les deux principes types de capteurs solaires sont :

- Les capteurs à concentration, utilisés dans les installations spécifiques « hautes températures », ils sont coûteux et nécessitent parfois un mécanisme de mouvement asservi à un système de poursuite du soleil.
- Les capteurs plans [28].

#### 1.10.1 Le capteur solaire plan

Le capteur solaire plan est un système thermique qui permet la conversion de l'énergie solaire en énergie calorifique, la chaleur reçue de cette conversion est utilisée soit directement (cas de chauffage), soit elle même convertie en énergie mécanique par l'intermédiaire des cycles thermodynamique [29], il combine deux principes physiques : les effets de serre et du corps noir [30].

Les capteurs plans peuvent assurer des températures variant de 30°C à 150°C et ne nécessitent ni concentration du rayonnement incident, ni un suivi du soleil [30].

Le niveau relativement bas de la température du capteur plan est dû à la réémission par rayonnement du récepteur, et les pertes de chaleur périphérie du capteur [30]

La chaleur produite par les capteurs peut ensuite être utilisée pour :

- Chauffer les locaux et fournir l'eau chaude sanitaire.
- Activer la croissance des végétaux.
- Sécher les grains et les fourrages
- Faire fonctionner des moteurs thermiques
- Alimenter des machines de réfrigération [30].

### 1.10 .2 Description du capteur plan

Un capteur plan se compose des éléments suivants : le vitrage, l'absorbeur l'isolant, le fluide caloporteur et le boîtier [31].

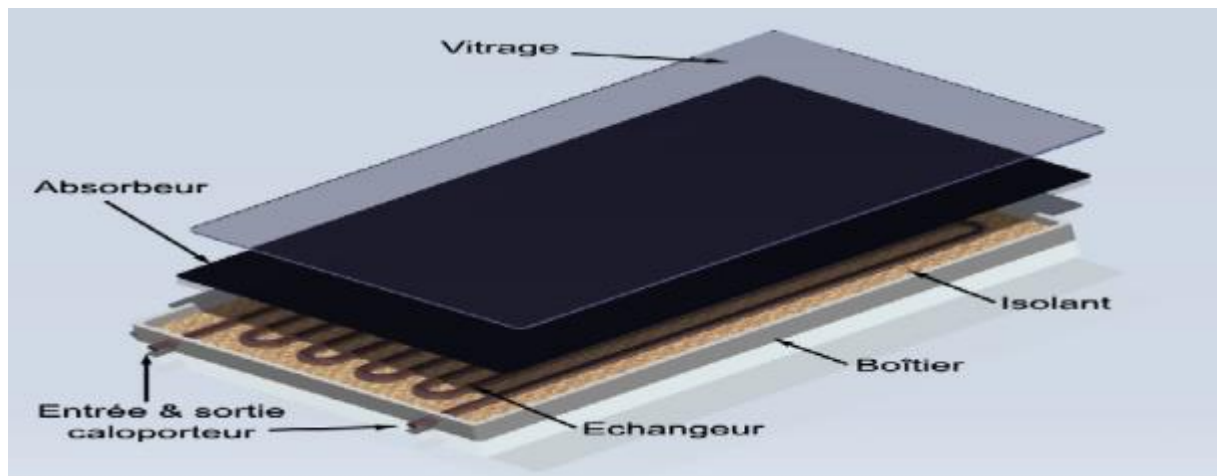


Fig.1.12 – Les différents composants d'un capteur plan [31].

#### 1.10.2.1 Le vitrage (couvercle) :

Le verre laisse passer entre 84 et 92% du rayonnement solaire (sous l'incidence normale) selon le degré de pureté et l'utilité de recouvrir l'absorbeur par une couverture transparente est de retenir les radiations infrarouges émises par l'absorbeur, tout en laissant passer le maximum de rayonnement solaire.

Il existe deux types de vitrages : vitrage simple et vitrage double.

C'est une surface faite d'un matériau transparent au rayonnement visible mais opaque au rayonnement I.R, permettant de réaliser un effet de serre.

Les couvertures transparentes habituelles sont pour la plupart en verre simple ou traité qui laisse passer jusqu'à 95% de la lumière grâce à leur faible teneur en oxyde de fer, mais on peut trouver aussi des produits de synthèse.

L'utilisation de la couverture transparente du capteur permet d'accroître son rendement et d'assurer des températures de plus de 70°C, en créant un effet de serre qui réduit les pertes

thermiques vers l'avant de l'absorbeur, en effet :

Soit un capteur exposé au rayonnement solaire, sa couverture est transparente au rayonnement visible mais opaque aux rayonnements U.V et I.R. A la surface de la terre, le rayonnement solaire est composé de 42% de rayonnement visible qui va être transmis à l'absorbeur lequel en chauffant va réémettre du rayonnement I.R pour lequel la transmissivité de la vitre est faible ne pouvant ainsi s'échapper et qui sera en partie absorbé par la vitre qui s'échauffe et en partie réfléchi vers la plaque qui elle-même s'échauffe.

#### **1.10.2.2 L'absorbeur :**

Deux fonctions incombent à l'absorbeur :

1. absorber la plus grande partie du rayonnement solaire possible
2. transmettre la chaleur produite vers le fluide caloporteur avec un minimum de pertes.

De plus, il devra être le plus léger possible afin de limiter l'inertie de mise en régime et construit avec un bon matériau conducteur.

Les absorbeurs sont généralement réalisés avec des feuilles minces de métaux présentant une bonne conductibilité et une bonne tenue mécanique. C'est pourquoi, la plupart du temps, les absorbeurs sont réalisés au moyen d'un support en cuivre de 0,2 mm et sont recouverts par un traitement de surface.

Le rôle de l'absorbeur est de capter au maximum le rayonnement et d'en réémettre le moins possible [32].

#### **1.10.2.3 L'isolant :**

Limiter les pertes de transmission vers l'extérieur est primordial pour optimiser les performances du capteur .

La Fig.1.13 présente de manière schématique les différentes pertes générées par les constituants du capteur solaire plan. On remarque aisément que sur 100% de rayonnement à la surface du vitrage du capteur, seulement 60% du rayonnement arrivent directement à l'absorbeur, quant aux 40% restant sont complètement perdus mais ils vont jouer un rôle par l'intermédiaire de l'effet de serre [33].

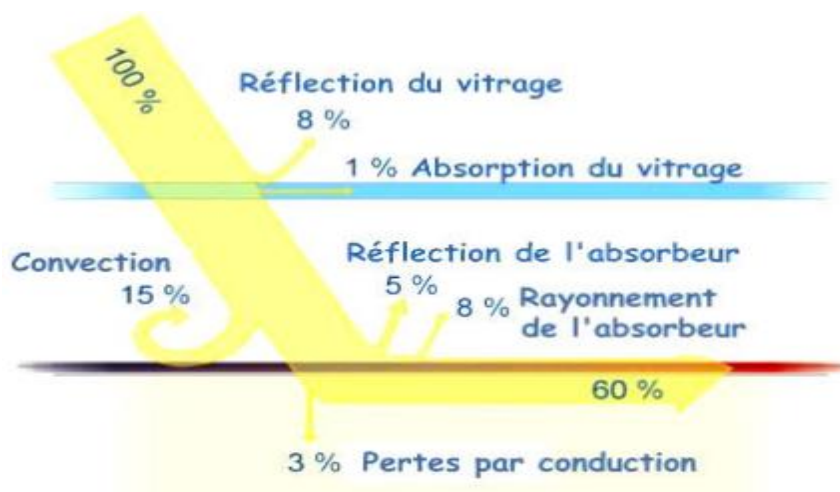


Fig.1.13 – Schéma des Différents pertes générées par les constituants du capteur solaire plan [33].

#### 1.10.2.4 Le fluide caloporteur :

Pour évacuer la chaleur emmagasinée par la surface absorbante, on utilise habituellement soit l'eau soit l'air [34].

#### 1.10.2.5 Le boîtier :

Le boîtier constitue l'enveloppe arrière et latérale de l'appareil, il est constitué de matériaux choisis, tels que les métaux en feuille ou profilé, matériaux en plastique armé et même le contreplaqué. Les métaux les plus utilisés sont l'acier galvanisé ou galvanisé pré laqué et les alliages d'aluminium. On rencontre deux structures de boîtier :

##### Le boîtier simple

Il est constitué d'une seule épaisseur de matériau en forme de bac dans le quel sont montés l'isolation et l'absorbeur.

##### Le boîtier double

Possède une structure en caisson qui lui confère une plus grande rigidité et permet une meilleure intégration de l'isolation [35].

### 1.10.3 Principes de fonctionnement d'un capteur solaire plan

Les capteurs solaires de type plan sont le plus couramment utilisés pour les petites et moyennes puissances. Ils se composent d'un absorbeur, élément essentiel dans la conversion d'énergie solaire, situé dans un coffrage isolé en face arrière et latérale. Il est souvent couvert d'un vitrage en face avant. Cet absorbeur peut être constitué d'une couche sélective qui augmente la captation de l'énergie solaire tout en limitant les pertes par rayonnement. Le vitrage quant à lui évite le refroidissement de l'absorbeur par le vent et crée un effet de serre qui augmente le rendement du capteur. L'isolation à l'arrière du capteur diminue les pertes de chaleur. Le fluide qui circule sous cette paroi récupère par convection une partie de cette énergie absorbée et subit une élévation de température à la traversée du capteur [36].

## **Conclusion**

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les différentes composantes du rayonnement solaire. Ces composantes peuvent être mesurées directement à l'aide des appareils de mesure décrits précédemment comme elles peuvent être estimées par des modèles analytiques comme ceux de Perrin de Brichambaut et de Liu Jordan. Le chapitre est clôturé par une description du rôle et du fonctionnement du capteur solaire plan largement utilisé dans les applications solaires.

# Chapitre 2

## Thermodynamique de l'adsorption



## Introduction

Le terme d'adsorption aurait été introduit par Kayser en 1881 pour décrire ses observations de la condensation des gaz sur surfaces libres, un phénomène découvert indépendamment par les deux Scheele et Fontana quelques années plus tôt. L'intention de Kayser était de contraster ses observations avec l'absorption gazeuse où les molécules de gaz pénètrent dans la masse du corps absorbant [37].

Alternativement, on peut voir le phénomène d'adsorption comme suit. Considérons un système hétérogène composé d'une phase fluide (liquide ou gazeux) et une surface solide. Supposons en outre que la phase fluide est une solution de plusieurs espèces chimiques différentes et que le fluide et les phases solides sont en équilibre thermodynamique. Une espèce présente dans la phase fluide est dit être adsorbé sur la surface solide si la concentration de l'espèce dans la région limite fluide-solide est plus élevée que cela dans la masse du fluide. L'adsorption a lieu à cause de l'interaction entre les espèces présentes dans la phase fluide et la Surface solide [37].

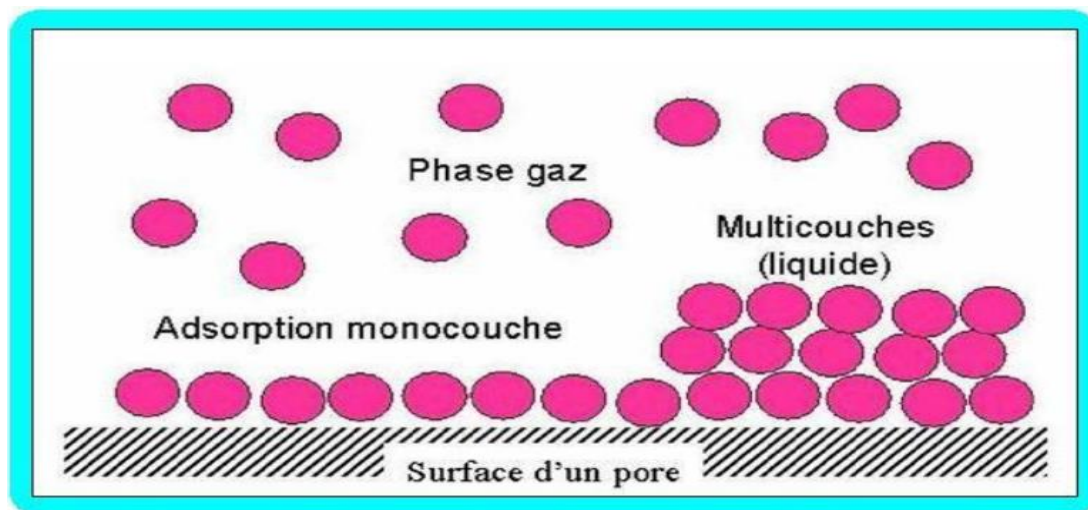
Le présent chapitre est consacré à l'étude du phénomène de l'adsorption qui se produit sur les surfaces solides mises en contact avec un gaz ou un liquide. Il débute par la description des différents types d'adsorption et leurs caractéristiques. Le chapitre aborde également la thermodynamique de l'adsorption, le critère de choix du couple adsorbant/adsorbat, la chaleur isostérique et enfin la modélisation mathématique de l'adsorption.

### 2.1 Description du phénomène d'adsorption

#### 2.1.1 Définitions

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels sont :

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide /solide) ou (gaz /solide) on parlera donc de couples (adsorbat / adsorbant).
- ❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide.
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase.
- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques.
- ❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [38].



**Fig.2.1–Illustration de phénomène d'adsorption [38].**

Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbat, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant [39].

#### **Les adsorbants :**

Les adsorbants sont des matériaux poreux ayant des tailles des pores variant de quelque angström à quelques centaines d'angströms. Les adsorbants couramment utilisés sont le gel de silice, l'aluminium activé, les charbons actifs ainsi que les adsorbants à tamis moléculaires comme les zéolithes. La caractéristique la plus importante des adsorbants est leur grande capacité d'adsorption due à la structure microporeuse de la surface de l'adsorbant qui peut être décrit par plusieurs paramètres physiques. En particulier, la distribution volumique des pores et la surface spécifique [40].

#### **2.1.2 Type d'adsorption**

Selon les différents types de processus d'adsorption, l'adsorption est divisée en adsorption physique et adsorption chimique. L'adsorption physique est entraînée par la force de Vander Waals parmi les molécules, et se produit généralement à la surface des adsorbants [41].

A la surface des solides, des forces intermoléculaires insaturées et relativement faibles du type Vander Waals et des forces électrostatiques agissent. Par conséquent, lorsqu'un solide est exposé à un gaz, les molécules de gaz formeront des liaisons avec lui et deviendront attachées, mais ne sont pas liées chimiquement. Ce phénomène est appelé adsorption physique. Dans le cas où les molécules de gaz forment une liaison chimique avec la surface du solide, on parle de chimisorption. Le processus inverse, la libération des molécules de gaz de la surface solide est appelée désorption [42].

**Tableau 2.1**– Différences principales entre les deux types d'adsorption [76]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	$\leq 6$ Kcal/mole	$> 10$ Kcal/mole
Température du processus	Favorisée par abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

### 2.1.3 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont, l'adsorbant, l'adsorbat, et la température de l'adsorption [43].

#### 2.1.3.1 Facteurs caractérisant l'adsorbant

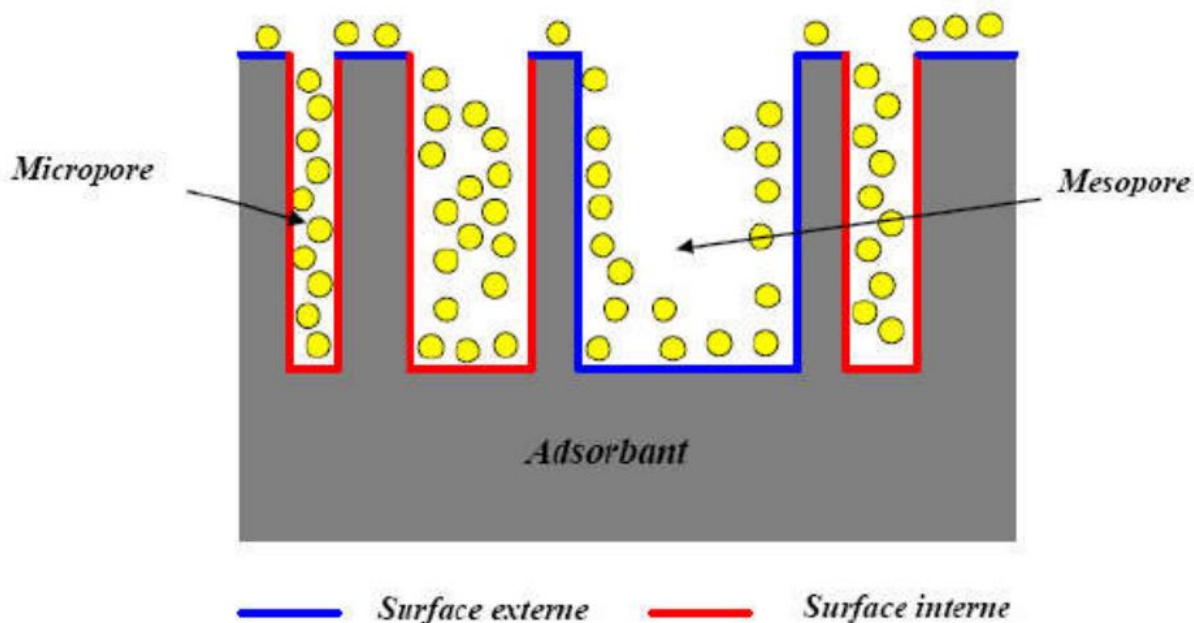
Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques [44].

#### La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le gain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Fig.2.2) [45].

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  environ. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore. Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grande réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T.

Rappelons que cette méthode permet d'obtenir la surface spécifique, le volume microporeux et le volume microporeux d'un solide par adsorption physique d'azote [45].



**Fig.2.2–Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [45].**

### **La structure de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du Processus d'adsorption [44].

### **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat [44].

#### **2.1.3.2 Influence de l'adsorbat**

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi : Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone. L'introduction, dans les composés du groupe hydroxyle, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption [43].

#### **2.1.3.3 Influence de la Température**

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [43].

### 2.1.4 Utilisation de l'adsorption :

Les principales utilisations d'adsorption sont :

- Séparation et purification des gaz : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants.
- Séparation liquides : le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solution aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries agroalimentaires, textiles....etc.)[46].

### 2.1.5 Couple adsorbant-adsorbat

Il existe quatre principaux couples adsorbants/adsorbats utilisable pour produire de froid: zéolithe/eau, Charbons actifs/méthanol, gel de silice/eau, Charbons actifs/ammoniac, dans notre étude nous sommes intéressés sur le couple zéolithe-eau.

**Tableau 2.2** – Caractéristiques physiques principales des adsorbants [40].

Adsorbant	Taille des pores (nm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Porosité Interne
Charbons actifs	1.0 à 4.0	400 à 2000	0.4 à 0.8
Tami moléculaires carbonnés	0.3 à 0.8	300 à 600	0.35 à 0.5
Zéolithes	0.3 à 0.8	500 à 800	0.3 à 0.4
Gel de silice	2.0 à 5.0	600 à 800	0.4 à 0.5
Alumines activées	1.0 à 6.0	200 à 400	0.3 à 0.6

#### 2.1.5.1 Couple zéolithe-eau

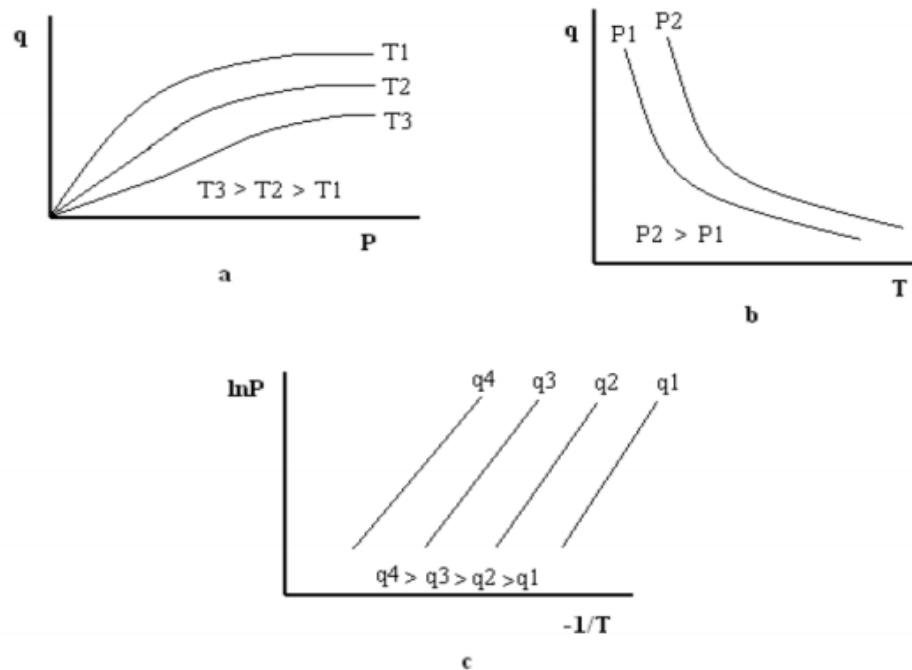
Les zéolithes se présentent sous forme de billes brunes/blanches ou de poudre. Les matériaux adsorbés par la zéolithe sont très variés entre des gaz de nature minérales ou organique grâce à sa grande surface spécifique et à sa propriété hydrophobe-hydrophile. Certaines zéolithes ont une grande affinité pour l'eau, cela se traduit par une capacité d'adsorption pouvant atteindre jusqu'à 30% du poids de la zéolithe, et ce, sans aucune variation de son volume. La zéolithe de type 13X (porosité 13 angström) qui est disponible sur le marché, sous forme de billes de 1.5 à 2.5 mm de diamètre, est la plus utilisée dans le domaine de la production de froid à adsorption. La zéolithe n'a aucun danger sur la santé ou sur l'environnement et sa destruction est très facile [47].

#### 2.1.6 Équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption peut être défini comme la quantité d'adsorbat repris par l'adsorbant à la température et à la pression spécifiées. Caractéristique de surface et pore structure de l'adsorbant, caractéristique de l'adsorbat et température de travail et la pression identifie l'équilibre d'adsorption [48].

l'équilibre d'adsorption peut être étudié de trois manières :

- en conditions isobares (pression constante), où la quantité adsorbée est étudiée en fonction de la température (Fig.2.3 (b)),
- en conditions isothermes (température constante), où la quantité adsorbée est étudiée en fonction de la pression (Fig.2.3 (a)),
- en conditions isostériques (quantité adsorbée constante), où la pression est suivie en fonction de la température (Fig.2.3 (c)) [49].



**Fig.2.3 – Allure générale des isothermes, isobares et isostères d'adsorption [48].**

### 2.1.7 Classifications des isothermes d'adsorption

Si une quantité  $q$  de gaz ou de vapeur est adsorbée par un solide poreux à la température constante et la pression partielle d'équilibre en régime permanent est  $p$  (ou concentration  $c$ ) alors la fonction  $q(p)$  est l'isotherme d'adsorption [50].

Brunauer et al. Ont divisé les isothermes pour l'adsorption physique en cinq classes, comme illustré sur la Fig.2.3 [51].

#### 2.1.7.1 Isotherme de type I

Cette isotherme est caractéristique des solides microporeux. Le diamètre moyen des pores du solide est de même ordre de grandeur des dimensions d'une molécule de gaz : les pores se remplissent préférentiellement, même aux faibles pressions [52].

#### 2.1.7.2 Isotherme de type II

Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe) [53].

### 2.1.7.3 Isotherme de type III

Cette isotherme est relativement rare elle indique la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, et des interactions adsorbant-adsorbant relativement fortes [54].

### 2.1.7.4 Isotherme de type IV

Peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbant à la surface du solide quand les interactions entre les molécules du réfrigérant et la surface solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète [55]

### 2.1.7.5 Isotherme de type V

Traduit l'existence de plus fortes interactions intermoléculaires que les forces d'interaction entre les molécules du fluide frigorigène et le solide [56].

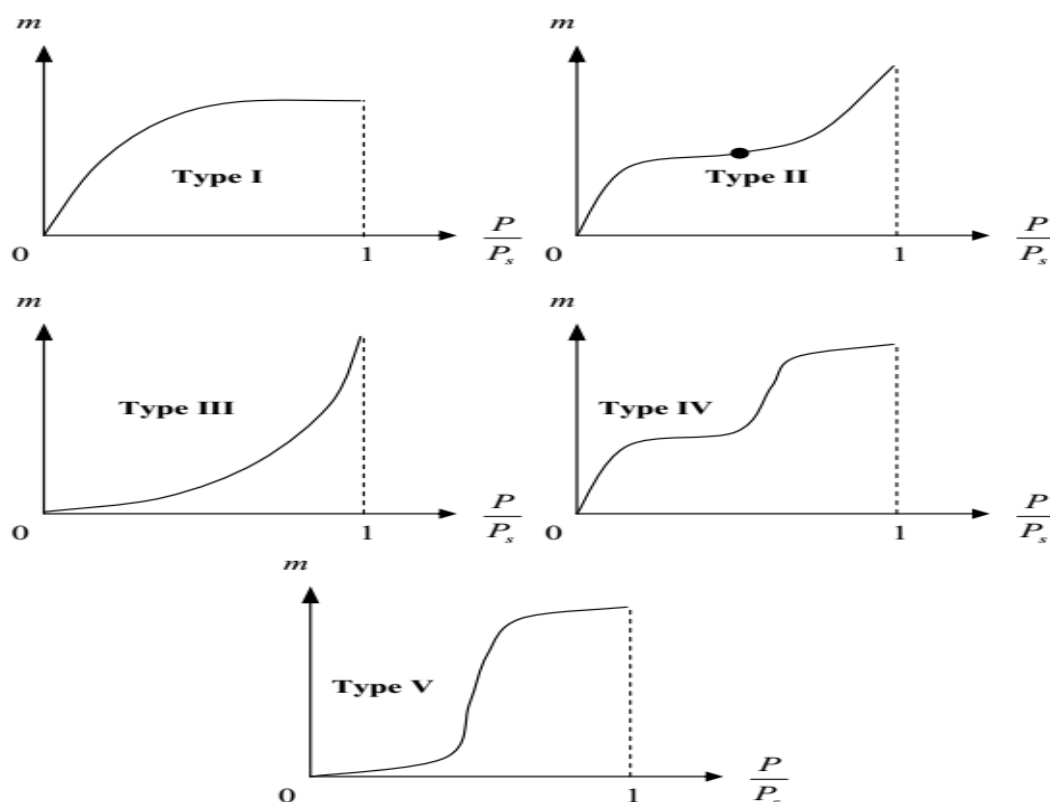


Fig.2.4 – les différents types d'isothermes d'adsorption [56].

$P_s$  : est la pression saturante de l'adsorbant

## 2.2 Chaleur isostérique d'adsorption

Avec des adsorbants ayant une structure ionique (sous forme de zéolithes) et avec des adsorbats polaires (comme l'eau et l'ammoniac), la chaleur dégagée pendant l'adsorption est considérablement élevée; même jusqu'à un niveau proche du cas de la chimisorption est observé; ceci est lié à la contribution des interactions électrostatiques en plus des forces de Vander Waals [57].

Si  $\Delta H$  représente la variation d'enthalpie de l'adsorbat sur l'adsorption:

$$\Delta H = H_s - H_g \quad (2.1)$$

$\Delta H$  est équivalent à la quantité de chaleur libérée par unité de quantité d'adsorbant adsorbé; et il est communément appelé chaleur isostérique d'adsorption ( $Q_{st}$ ) et il change avec la quantité adsorbée. La chaleur isostérique d'adsorption est considérée comme égale à la chaleur différentielle d'adsorption. Sa valeur peut être déterminée par calorimétrie ou, si la différence de capacité calorifique de l'adsorbat en deux phases est négligeable, elle peut être calculée au moyen d'une relation de type Clausius-Clapeyron à charge d'adsorbat constante [57]:

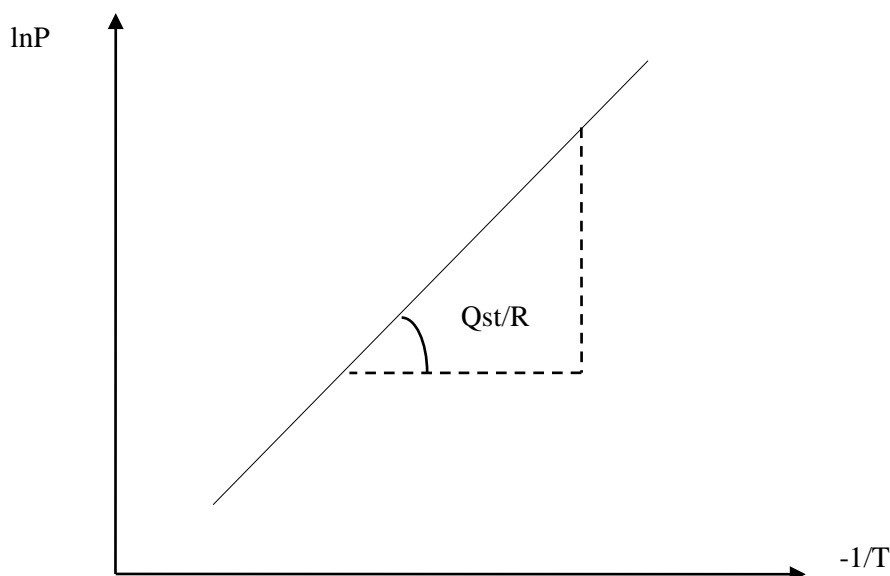
$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial (-\frac{1}{T})}\right)_X = \frac{Q_{st}}{R} \quad (2.2)$$

$$Q_{st} = \left(\left(\frac{\partial \ln P}{\partial (-\frac{1}{T})}\right)_X\right) \times R$$

Avec :

$R$  : Constante individuelle du vapeur d'eau est égale à 461.6 (J/kg K) ,

La quantité  $Q_{st}$  peut donc être déterminée à partir d'une droite représentant la variation de  $\ln P$  en fonction de  $(-1/T)$  (voir la Fig.2.5).



**Fig.2.5 — Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption.**

### 2.3 Les modèles mathématiques de l'adsorption

De nombreux modèles mathématiques représentant les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leurs expressions mathématiques sont simples et ils représentent correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption dans la majorité des cas [58].



### 2.3.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1918), est adapté pour les isothermes de type I. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement homogènes
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule
- l'adsorption se fait en monocouche
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'Équation 2.4

$$q_e = \frac{q_{\max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (2.4)$$

Avec  $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ),  
 $q_{\max}$  : quantité maximale adsorbable par unité de masse ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ),  
 $b$  : constante de Langmuir ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ )  
 $C_e$  : concentration en phase gaz à l'équilibre ( $\text{mol.m}^{-3}$ )

### 2.3.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation 2.5.

$$q_e = F C_e^{1/n_f} \quad (2.5)$$

Avec  $F$  : constante de Freundlich ( $\text{mmol}^{1-1/n}.\text{m}^{31/n}.\text{g}^{-1}$ ),  
 $n_f$  : coefficient de Freundlich.

### 2.3.3 Extensions du modèle de Langmuir

Ces modèles sont utilisés lorsque les deux précédents ne peuvent pas corréliser parfaitement l'isotherme d'adsorption du couple adsorbant/adsorbé. L'équation de Toth est souvent utilisée avec succès pour l'adsorption des zéolithes (Monneron 2004).

$$q_e = \frac{q_m \times b' \times C_e}{(b' + C_e^t)^{1/t}} \quad (2.6)$$

Avec  $b', t$  : constante de Toth

$q_m$  : quantité maximale adsorbable par unité de masse ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ),

Les deux premières constantes sont sans signification physique propre, dépendant du couple adsorbant-adsorbé. Le coefficient  $b'$  est souvent associé par analogie au paramètre  $b$  du modèle de Langmuir et  $t$  traduit la déviation au cas idéal de l'adsorption monocouche.

Le modèle de Dual-Langmuir est l'addition de deux modèles de Langmuir. C'est un modèle à quatre paramètres.

$$q_e = \frac{q_{\max 1} \times b_1 \times C_e}{1 + b_1 \times C_e} + \frac{q_{\max 2} \times b_2 \times C_e}{1 + b_2 \times C_e} \quad (2.7)$$

Avec  $q_{\max 1}$  : quantité maximale adsorbable ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )  
 $b_1$  : constante de Langmuir ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ )  
 $q_{\max 2}$  : quantité maximale adsorbable ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )  
 $b_2$  : constante de Langmuir ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ )

#### **2.3.4 Autres théories**

Le Tab.2.3 présente d'autres modèles mathématiques. De plus, d'autres théories existent pour l'adsorption des composés basés sur la théorie de potentiels (théorie de Dubinin et Aksakov), ou encore sur des théories thermodynamiques (le modèle de Gibbs). Ces modèles sont plus complexes et peu maniables en vue de la modélisation des courbes de percée [58].

**Tableau 2.3** –Autres modèles mathématiques d’isothermes de produits purs [58]

Nom du modèle	Equation	Description
<b>Brunauer-Emmet-Teller</b>	$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_1 \cdot C_e}{(1 - K_1 \cdot C_e) \cdot (1 + (K_1 - K_2) \cdot C_e)}$	Adsorption multicouche sur surface homogène (interactions adsorbant-adsorbé et entre les molécules adsorbées)
<b>Langmuir-Freundlich</b>	$q = q_{max} \cdot \frac{(K_1 \cdot C_e)^y}{[1 + (K_1 \cdot C_e)^y]}$	Modèle empirique (adsorption monocouche sur surface hétérogène)
<b>Jovanovic</b>	$q_e = q_{max} \cdot (1 - e^{-K_1 \cdot C_e})$	Adsorption monocouche sur surface homogène avec possibilité de contacts mécaniques entre les molécules adsorbées et résorbées
<b>Jovanovic-Freundlich</b>	$q_e = q_{max} \cdot (1 - e^{-(K_1 \cdot C_e)^y})$	Modèle semi-empirique d’adsorption sur surface hétérogène, dérivé du modèle de Jovanovic
<b>Rade-Pausait</b>	$q_e = q_{max} \cdot \frac{K_1 \cdot C_e}{[1 + (K_1 \cdot C_e)^y]}$	Modèle empirique d’adsorption sur surface hétérogène (développé notamment pour décrire l’adsorption sur charbon actif)

$q_{max}$  : quantité adsorbée à saturation de la monocouche ;  $K_1, K_2$  : les constante

## **Conclusion**

On en conclut que l'adsorption n'est pas une technique récente mais il reste encore beaucoup à comprendre des phénomènes qu'elle met en jeu, et beaucoup à faire pour améliorer ses applications industrielles. La recherche porte aujourd'hui sur le développement d'adsorbants plus performants, l'amélioration des techniques de régénération et la modélisation. L'objectif est de développer des matériaux sélectifs ou présentant simplement de plus grandes surfaces spécifiques tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques [59].

# Chapitre 3

## Les zéolithes

## Introduction

Le terme zéolithe fût introduit pour la première fois par le minéralogiste suédois A.F. Cronstedt en 1756, après la découverte de la stilbite. Il remarqua que sous l'effet de la chaleur, ce matériau dégageait une importante quantité d'eau et la nomma zéolithe. Les racines étymologiques grecques « zéo » et « lithos » signifient littéralement « pierre qui bout ». A ce jour, il existe près de 200 zéolithes différentes dont 150 ont été conçues en laboratoire. En effet, les zéolithes naturelles n'ont que peu d'intérêt pour les chimistes de part la présence d'impuretés [60].

Les zéolithes sont des matériaux microporeux cristallisés en générale de type aluminosilicates qui présentent des propriétés physico-chimiques particulières qui leur permettent de trouver des applications, dans des secteurs d'activité très variés (échange ionique, séparation, adsorption, catalyse), dues à leur porosité contrôlée et à la présence de cations de compensation échangeables ainsi qu'à leurs résistance hydrothermique élevée [61].

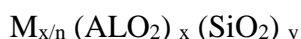
Parmi les procédés de séparation ou de purification mis en œuvre, nombreux sont ceux qui utilisent des zéolithes. Ces derniers sont un sous-ensemble de tamis moléculaires. Le présent chapitre a pour but de mettre de la lumière sur ces tamis moléculaires, leurs structures, types et enfin leurs propriétés et particulièrement de stockage et de déstockage de l'énergie.

### 3.1 Définition

SMITH en donne la définition suivante: "une zéolithe est un aluminosilicate hydraté possédant un réseau de cavités occupé par des ions à large rayon et des molécules d'eau, les deux espèces ayant une liberté de mouvement très importante, ce qui permet les échanges d'ions et la déshydratation réversible" [62].

### 3.2 Composition de zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins avec la formule générale  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2$  où n est la valence du cation M et y peut varier de 2 à infini. Structurellement, les zéolithes sont des polymères cristallins basés sur une structure tridimensionnelle disposition des tétraèdres  $TO_4$  ( $SiO_4$  ou  $AlO_4^-$ ) reliés par leur oxygène atomes pour former des sous-unités et enfin de grands réseaux en répétant bâtiment identique blocs (cellules unitaires). La formule structurelle des zéolithes (c'est-à-dire la composition chimique des cellules unitaires) est la suivante:



où n est la valence du cation M (M=Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>...), x + y le nombre total de tétraèdres par unité de cellule et y / x le rapport Si / Al atomique variant d'une valeur minimale de 1 (règle de Lowenstein) à l'infini [63].

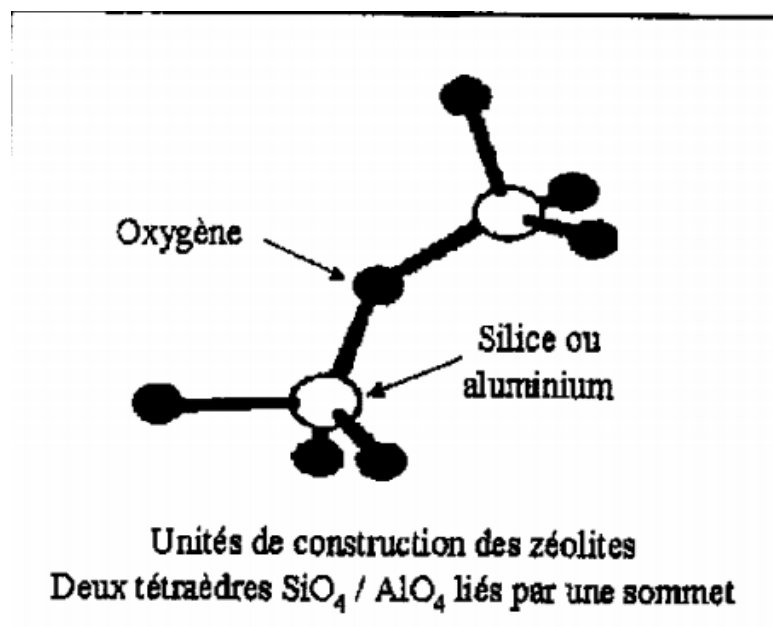


Fig.3.1 – Structure d'une unité fondamentale d'une zéolithe [64]

La structure de la zéolithe peut être représentée par quatre modèles de structures soit selon une structure solide (tétraèdre, octaèdre ou cubique), selon une structure en ligne, une en modèle CPK ou selon une structure en balles et bâtons (Fig.3.2) [64]

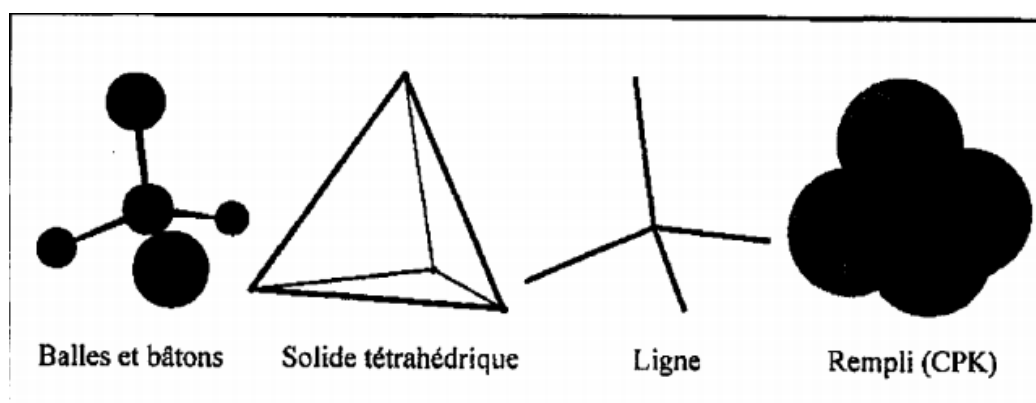


Fig.3.2 – Modèle de structure de zéolithes [64]

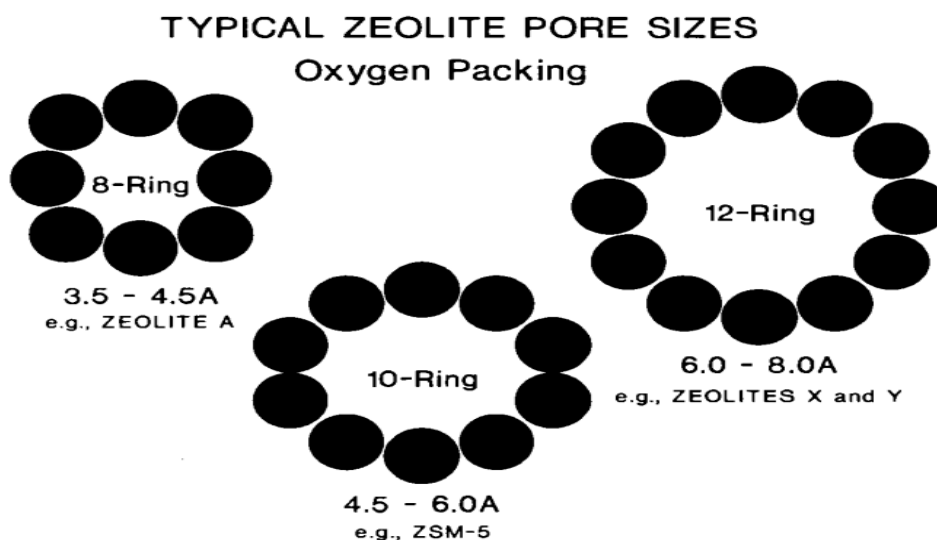
### 3.3 Structure poreuse des zéolithes

La séparation par adsorption mais aussi les réactions catalytiques (la très grande majorité des sites actifs sont situés dans les micropores) nécessitent la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes. C'est pourquoi seuls les micropores ayant des ouvertures d'au moins 8 atomes T (Al et Si) et O suffisamment larges pour autoriser cette diffusion sont généralement considérés. La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes T (8, 10 ou 12 atomes) dans les ouvertures de pores les plus larges :

- zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,35 à 0,45 nm ;
- zéolithes de taille de pore intermédiaire : ouvertures à 10 atomes T, diamètres libres de 0,45 à 0,6

nm ;

– zéolithes à larges pores : ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm .



**Fig.3.3 – Tailles typiques de pores de zéolithe illustrée avec le modèle d'emballage d'oxygène [66]**

Notons toutefois que des tamis moléculaires non aluminosilicatés ayant des ouvertures à plus de 12 atomes T (donc plus larges) ont été récemment synthétisés, par exemple :

- CLO : cloverite ; gallophosphate ; 20 T ;  $0,6 \times 1,32$  nm ;
- VFI : VPI-5 ; aluminophosphate ; 18 T ;  $1,27 \times 1,27$  nm ;
- AET : AlPO<sub>4</sub>-8 ; aluminophosphate ; 14 T ;  $0,79 \times 0,87$  nm.

La comparaison des ouvertures de pores des zéolithes et du diamètre cinétique des molécules montre clairement que les zéolithes peuvent être utilisées pour le tamisage moléculaire. Il faut toutefois remarquer que ces dimensions dépendent de la température, ce paramètre augmentant à la fois la flexibilité des molécules organiques et la « respiration » du réseau et de la bouche des pores des zéolithes [65].

### 3.4 Les types des zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates poreux et hydratés. Ils se composent en 2 types : naturelles et synthétiques.

On compte plus de **30 types de zéolithes naturelles** (34 à ce jour) et plus de **100 synthétiques** dans cette classe de minéraux, leur classification étant basée sur les aspects géométriques du réseau. La plupart sont dérivées de matériaux silices d'origine volcanique [62].

#### 3.4.1 Zéolithe naturelle

La zéolithe exploitée au Japon et dans les pays limitrophes est de type limité et seules la clinoptilolite et la modernité sont maintenant excavées (Minato 1967).

Les principales utilisations de la zéolithe naturelle en tant qu'adsorbant sont en tant qu'agents déshydratants, déodorants, adsorbants pour la séparation de l'air, échangeurs d'ions pour l'eau



purification en particulier pour éliminer les ions ammonium et les métaux lourds ions et pour adoucir l'eau, la mise à niveau du sol et ainsi de suite.

Suzuki et Ha (1985) ont montré que la clinoptilolite a une bonne sélectivité d'adsorption de l'ion ammonium et a obtenu l'équilibre d'adsorption et taux d'échange d'ammonium [67].




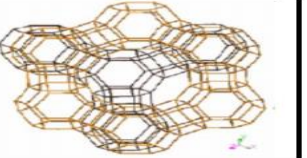
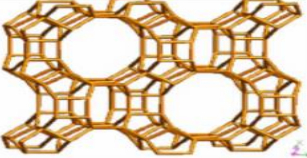
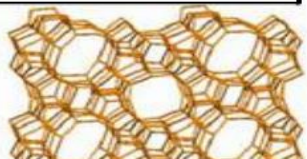
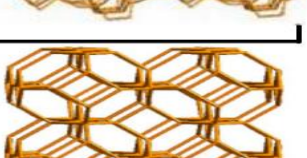
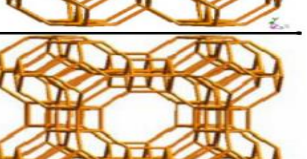
**Fig.3.4 – Deux zéolithes naturelles : la Scolecite (à droite) et la Stilbite (à gauche) [74]**

### 3.4.2 Zéolithe synthétique

Plus de 100 types de zéolithes synthétiques sont connus; les adsorbants commerciaux les plus importants sont les types synthétiques A, X, Y, la mordénite synthétique et leurs variétés à échange ionique. La zéolithe A est utilisée comme dessiccant pour éliminer le CO<sub>2</sub> du gaz naturel et pour purifier l'air. La zéolithe X est utilisée pour la purification de H<sub>2</sub> à pression équilibrée et la séparation en masse de l'air. Les zéolithes X et Y sont utilisées pour la purification du xylène. Silicalite est utilisé pour l'élimination des matières organiques de l'eau [68].

Pour bien différencier entre les types d'une même zéolithe selon la dimension des pores, la société « Union Carbide division Linde » a fait précéder la lettre par des chiffres (3A, 4A, 13X et Y). Le chiffre correspond parfois à la fois à la dimension moyenne des ouvertures de pores comme le cas (3 Å pour la 3A) ou à la dimension de la cavité (13 Å pour la 13X). La nomenclature la plus récente des zéolithes, est celle retenue par l'IZA (International Zéolite Association). Cette nomenclature désigne la topologie structurale unique par un code de trois lettres : LTA (Lind type A), MOR (Mordénite), FAU (Faujasite)[69], ZSM-5 (zéolithe synthétisée par Mobil) a une structure de code de MFI, mais à la fois silicalite (ZSM-5 sans aluminium) et TS-1 (silicate de titane), ont également une structure de type MFI. Pour les zéolithes X et Y, toutes ont une structure de type FAU, indépendante de la teneur en aluminium ou de la nature actuelle du cation non-framework[68], GME (Gmelinite), BOG (Boggsite). De ce fait, un seul type structural LTA désigne les zéolithes, 4A, ZK4, alpha, Na-A et de leurs isomorphe SAPO-42, GaPO-LTA, ZnPO<sub>4</sub>-LTA, etc [69].

**Tableau 3.1** – Quelques codes et structures des zéolithes synthétiques [77].

Code structural	Abréviation	Nom complet	Structure de la zéolithe
BEA	BEA	Beta	
FAU	FAU	Faujasite	
MOR	MOR	Mordenite	
MFI	ZSM-5 (five)	ZeoliteSocony Mobil 5	
SOD	SOD	Sodalite	
LTA	Linde type A	Zeolite A (Linde Division, Union Carbide)	

### 3.5 Nomenclature et classification des zéolithes

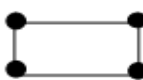


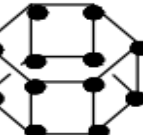



#### 3.5.1 Classification des zéolithes

Les zéolithes sont constituées d'une chaîne de tétraèdres ( $\text{AlO}_4$ ) et ( $\text{SiO}_4$ ). L'arrangement de ces tétraèdres s'opère selon trois modes distincts:

- Suivant des chaînes infinies donnant à la zéolithe une structure fibreuse: cas de la mordenite.
- Suivant des couches conduisant à des zéolithes lamellaires: cas de la chabasite.
- Suivant un réseau tridimensionnel où les cavités sont reliées entre elles par des canaux: cas des zéolithes X et Y [69].

Le mode de liaison de ces unités de base que sont les tétraèdres  $\text{AlO}_4$  et  $\text{SiO}_4$ , diffère d'une zéolithe à une autre. Ceci conduit MEILLER et BRECK à proposer une classification en sept groupes (Tab.3.2). Chaque groupe se singularise par une unité structurale caractéristique appelée SBU « Secondary Building Unit ». Par la suite, l'unité octogonale (S8R) fut ajoutée. D'autres symboles sont également utilisés : 4 ou S4R (« single four ring » pour cycle à quatre atomes T), 4-4 ou D4R (« double four ring » pour double cycle à quatre atomes T) [69].

Tableau 3.2— Classification des zéolithes selon le modèle S.B.U [69].

USB	Symbole	Nombre de tétraèdres	Numéro du groupe	Exemple
	S4R	4	1	Phillipsite
	S6R	6	2	Erionite
	D4R	8	3	NaA
	D6R	12	4	Faujasite
	T <sub>5</sub> O <sub>10</sub> 4 - 1	5	5	Natrolite
	T <sub>8</sub> O <sub>16</sub> 5 - 1	6	6	Mordénite
	T <sub>10</sub> O <sub>20</sub> 4 - 4 - 1	9	7	Clinoptilolite

### 3.6 Les propriétés acido-basiques des zéolithes

Il existe différentes théories pour décrire l'acidité mais les deux plus connues et acceptées par la communauté scientifique sont celles de Brønsted-Lowry et de Lewis [70].

#### 3.6.1 Nature des sites

##### 3.6.1.1 Sites de Brønsted

Les sites formés sont des sites acides de Brønsted (Fig.3.5) : à chaque aluminium de la charpente peut correspondre un site protonique. La force des sites acides protoniques dépend de l'environnement des tétraèdres SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> engagés dans le groupement Si-OH-Al [71].

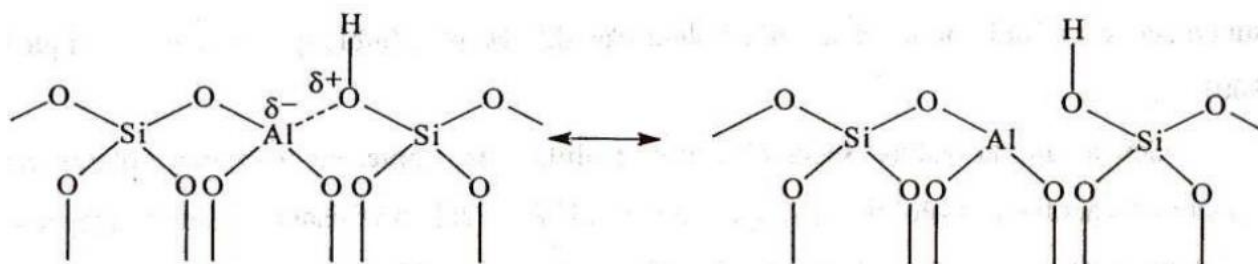


Fig.3.5 — Représentation de l'acidité de Bronsted sur une zéolithe [71].

### 3.6.1.2 Sites de Lewis

Les sites acides de Lewis sont générés à partir des sites de Brønsted sous l'effet de la température (au moins 500°C), une déshydroxylation partielle de la surface entraîne la formation des sites acides de Lewis à partir de deux sites de Brønsted, comme il est montré sur la (Fig.3.6) [71].

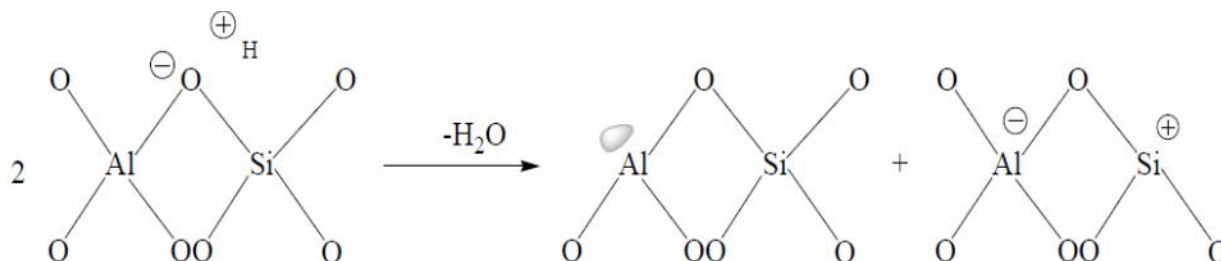


Fig 3.6 — Représentation de l'acidité de Lewis sur une zéolithe [71].

## 3.7 Les propriétés des zéolithes

Les zéolithes sont utilisés dans des différents domaines tels que : l'échange d'ions, l'adsorption, la séparation et la catalyse.

### 3.7.1 Adsorption des gaz

Les zéolithes sont capables d'adsorber des molécules organiques et minérales en phase gaz sans aucune modification structurale. Cette adsorption est due à leur surface spécifique élevée (100 à 800 m<sup>2</sup>/g), à des effets de surface hydrophobe-hydrophile et à leur structure. Les zéolithes interviennent dans le traitement des gaz industriels mais aussi dans le cas des nuisances olfactives [72].

### 3.7.2 Tamis moléculaire

Les pores des zéolithes, de diamètre constant, ne laissent pénétrer à l'intérieur de leur réseau que les molécules les plus petites. Elles permettent donc de séparer sélectivement des mélanges gazeux ou liquides : ce sont des tamis moléculaire [72].

### 3.7.3 Adsorption/ désorption de l'eau

Certaines zéolithes ont une très grande affinité pour l'eau. Cela se traduit par une capacité d'adsorption pouvant atteindre jusqu'à 30% en poids et ce, sans aucune variation de leur volume. La régénération a lieu en éliminant l'eau par des effets de pression et/ou de température. Dans d'autres conditions de mise en œuvre, l'eau adsorbée est restituée naturellement lorsque le milieu est trop sec. Cette réversibilité de l'adsorption de l'eau en fonction de l'équilibre hydrique fait des zéolithes de parfaits stabilisateurs d'humidité [72].

### 3.7.4 Adsorption des liquides organiques et minéraux

Comme pour les gaz et l'eau, les zéolithes sont capables d'adsorber des molécules organiques ou minérales en solution aqueuse ou non. Cette adsorption est spécifique à chaque

zéolithe. Cette propriété permet d'appliquer les zéolithes dans le traitement d'effluents chargés en pesticides, en organochlorés, ou encore en hydrocarbures [72].

### 3.7.5 Capacité d'échange cationique

Le cation assurant l'électroneutralité de la matrice zéolithique peut être échangé par un autre. Cet échange se fait sélectivement en fonction de l'affinité de la zéolithe pour le cation remplaçant. La capacité d'échange cationique totale et la sélectivité sont spécifiques à chaque type de zéolithe. Cette propriété rend les zéolithes particulièrement utiles et d'une efficacité unique dans l'élimination de cations ou la maîtrise de leur concentration dans les eaux potables et usées, dans l'aquaculture, l'agriculture et de nombreux autres domaines [72].

### 3.7.6 Catalyse

L'une des principales utilisations des zéolithes est celle de catalyseurs hétérogènes l'industrie pétrochimique. Les catalyseurs de craquage (forme H de la zéolite Y, faujasite) sont les la plus grande utilisation de zéolithes.

Ils sont également utilisés par exemple. Pour la production d'essence synthétique (ZSM-5) le méthanol et la synthèse de produits chimiques fins.

Les catalyseurs à base de zéolithe donnent une sélectivité élevée (sélectivité de forme) et leurs propriétés peuvent être adaptées en changeant la chimie, par ex. Rapport Si / Al et contre-cations [73].

### 3.7.7 Stockage et restitution d'énergie

Dans le cas des zéolithes, l'adsorption d'eau s'accompagne d'une libération de chaleur. Le cycle adsorption/désorption peut être renouvelé indéfiniment et la chaleur dégagée transférée par le biais de compresseurs ou de liquides caloporteurs [72].

## 3.8 Synthèse des zéolithes

Les zéolithes sont généralement préparées par voie hydrothermale à partir d'un gel contenant les espèces silicium et aluminium, ainsi qu'un structurant. C'est suivant ce principe observé dans la nature que la première zéolithe artificielle, la zéolithe A de type structural LTA, a été synthétisée en laboratoire et brevetée par Milton en 1953. Depuis, la synthèse des zéolithes n'a cessé d'évoluer afin d'obtenir de nouvelles structures et de nouvelles propriétés de sélection de forme et/ou taille, et une plus importante échelle d'acidité. Ces évolutions ont été possibles notamment grâce à l'utilisation de nouveaux structurants comme les cations ammoniums quaternaires et éther-couronnes, mais aussi grâce aux études menées sur le rôle des minéralisants ( $F^-$  ou  $OH^-$ ) pendant la synthèse des zéolithes [74].

### 3.9 Facteurs influent sur la synthèse des zéolithes

La synthèse des zéolithes est influencée par de nombreux facteurs dont les plus importants sont [75]:

1) la nature des réactifs et la composition du mélange,

- 2) influence de PH,
- 3) Le vieillissement,
- 4) l'ajout de germes,
- 5) l'agitation,
- 6) l'influence de la température de synthèse,
- 7) l'influence de la durée de synthèse.

Une explication succincte du rôle joué par chacun de ces facteurs dans la synthèse des zéolithes sera donnée ci-dessous.

### **3.9.1 La nature des réactifs et la composition de mélange**

La nature des réactifs et la composition du mélange réactionnel de départ sont des facteurs très importants dans la synthèse des zéolithes. En effet, une source de silice très réactive favorise, d'une part, la formation de la phase zéolithique métastable (produit cinétique) et conduit, d'autre part, à l'augmentation du nombre de centres de nucléation et par conséquent à des cristaux de petite taille [61].

Une zéolithe donnée ne peut se former que dans un domaine bien défini de rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  du mélange réactionnel de départ. Le changement de ce paramètre peut conduire soit à une autre phase, soit à de l'amorphe ou un mélange de phases. En plus, le rapport Si/Al de la charpente de la zéolithe synthétisée est étroitement lié au rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la composition du mélange réactionnel. Ainsi, de nombreuses zéolithes ne cristallisent que dans un domaine de rapports Si/Al très étroit [61].

### **3.9.2 L'influence de PH**

Le PH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux PH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides ou moléculaires. [76].

### **3.9.3 Le vieillissement**

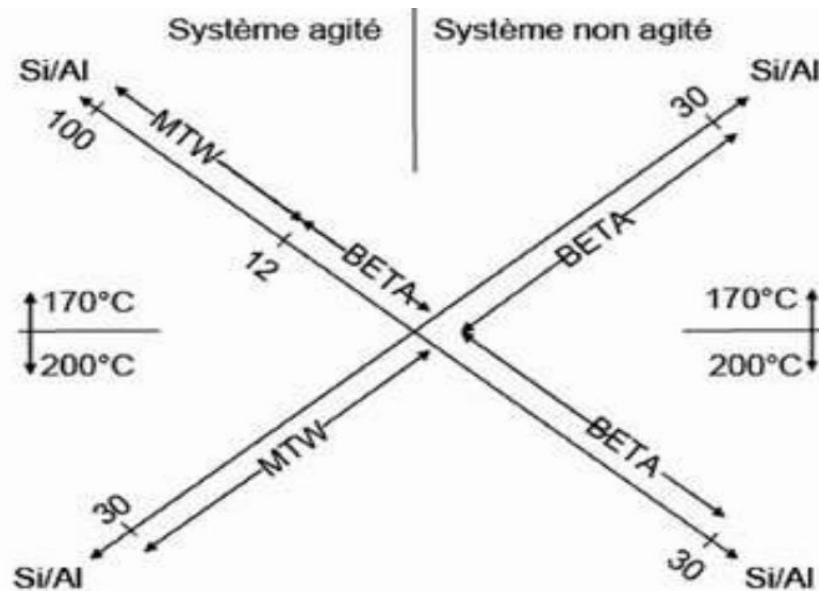
Il consiste à laisser mûrir le gel à une température inférieure à celle de cristallisation de la zéolithe. Ce ci a pour conséquence de stabiliser le germe d'une zéolithe donnée au détriment des autres, et d'orienter le milieu de synthèse vers la formation de la phase zéolithique désirée. En plus, une augmentation du temps de mûrissement se traduit par une augmentation du nombre de germes et par conséquent une diminution de la taille des cristaux de la zéolithe formée [61].

### **3.9.4 L'ajout de germes**

Les germes utilisés dans cette méthode peuvent être obtenues par broyage des cristaux de zéolithes ou par synthèse directe. Une fois ajoutés au milieu réactionnel, ces germes (nanocristaux) vont se comporter comme des centres de croissance ; ce qui va rendre la réaction plus spécifique et donc on peut par cette méthode contrôler le type de zéolithe obtenue [61].

### 3.9.5 L'agitation

L'agitation est une étape très importante dans la synthèse des zéolithes pour homogénéiser le milieu réactionnel. En effet, le temps et la vitesse de l'agitation ont une grande influence non seulement sur la taille des cristaux et leur distribution lors de la synthèse des zéolithes mais aussi sur la nature de la phase formée. Par exemple, comme le montre la Fig.3.7, pour une même composition du gel de synthèse, on peut avoir : soit la zéolithe Bêta (BEA) en absence d'agitation, soit la zéolithe ZSM-12 (MTW) en présence de celle-ci [61].



**Fig.3.7 – Influence de l'agitation sur la synthèse des zéolithes pour une même composition du gel de synthèse [61].**

### 3.9.6 Influence de la température de synthèse

La température influe de différentes façons sur la synthèse des zéolithes, elle peut contrôler la vitesse de cristallisation, mais aussi le type de zéolithe formée. Généralement des températures de synthèse élevées conduisent à la formation de phases denses.

L'atteinte rapide de la température de synthèse se traduit par une augmentation de la vitesse de dissolution du gel, une diminution de l'apparition des phases zéolithiques intermédiaires et une possible augmentation du rapport Si/Al dans le produit final [77].

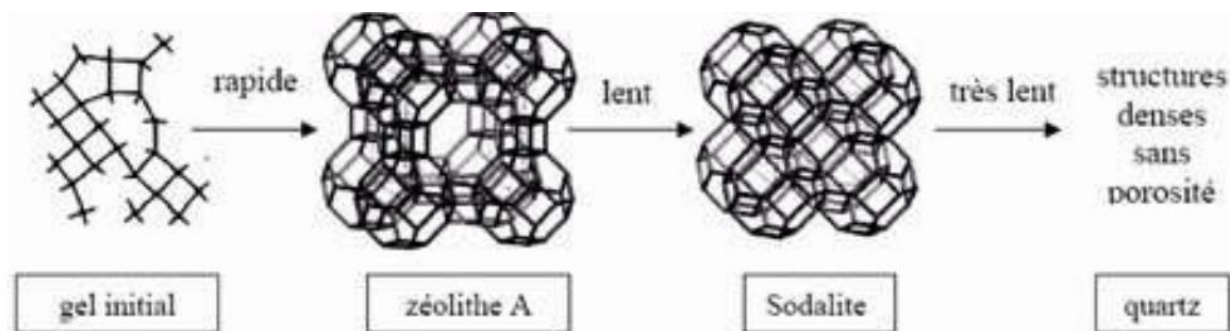
### 3.9.7 Influence de la durée de synthèse :

La durée de synthèse des zéolithes peut influencer :

- la morphologie et la taille des cristaux.
- la pureté de la zéolithe obtenue. En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de synthèse trop courte conduira à une transformation partielle du gel en un type de zéolithe, par contre une durée de synthèse trop longue peut faire apparaître des phases thermodynamiquement plus stables non désirées (autres zéolithes ou quartz) [78].



La cinétique de réaction joue aussi un rôle très important dans le contrôle des phases zéolithiques obtenues. La cristallisation des zéolithes suit la loi des réactions successives d'Ostwald. La phase initiale métastable sera suivie dans le temps par l'apparition de phases de plus en plus stables. Ceci est illustré sur la Fig.3.8 avec la transformation de la zéolithe A (LTA) successivement en Sodalite (SOD) et en quartz lorsque la durée de synthèse augmente [78].



**Fig.3.8 – Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A (LTA). Le premier produit formé est la zéolithe A. Avec une durée de réaction plus longue elle se transforme en Sodalite (SOD) puis en phase dense [78].**

### 3.10 Mécanismes de formation des zéolithes

Il existe dans la littérature deux mécanismes qui permettent d'expliquer la formation de zéolithes, composés ordonnés et cristallisés, à partir d'un hydrogel, qui est une phase amorphe. Cependant, ces processus qui dépendent d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques, tel que le pH, la température, la nature et la concentration des différents réactifs – étant complexes, leur interprétation et compréhension ne sont pas triviales et sont encore sujettes à de nombreuses controverses (Fig.3.9) [79].

Le premier de ces mécanismes consiste en une cristallisation depuis la phase liquide du gel. Cette cristallisation s'effectue en plusieurs étapes : tout d'abord la phase solide du gel est dissoute progressivement grâce à des agents minéralisants, comme les ions hydroxyde ou fluorure. Elle permet de réguler la concentration des réactifs au cours de la synthèse. Vient ensuite une étape dite de germination et de croissance, c'est-à-dire une étape où les premiers cristaux de zéolithe vont apparaître et grandir.

Dans le second mécanisme, la formation de la zéolithe peut être expliquée par le réarrangement de la phase solide amorphe du gel en un solide cristallisé.

Dans les deux cas, la présence de structurant est nécessaire à la formation de la structure cristalline. Ces structurants sont essentiellement de 3 types, soit des ions alcalins ou alcalino-terreux ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}\dots$ ), des ammoniums quaternaires ( $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ ,  $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+\dots$ ) ou bien des molécules d'eau [79].



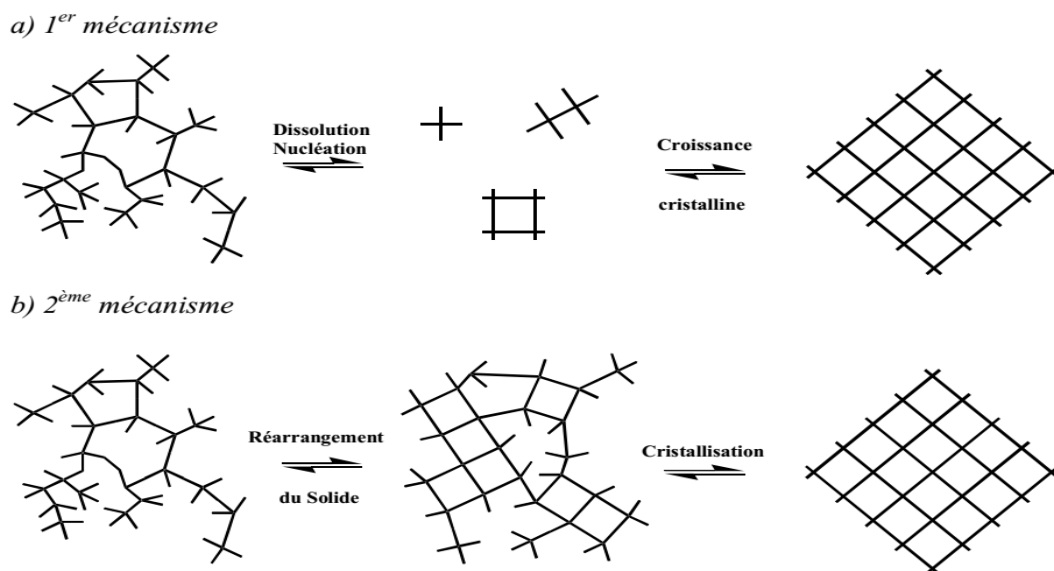


Fig.3.9 – Mécanismes de formation des zéolithes [79].

### 3.11 Secteurs d'utilisation

La variété des typologies de zéolithes et de leur composition chimique confère à ces dernières une large variété de propriétés compatible avec des applications industrielles dans divers domaines [80].

#### 3.11.1 Agriculture

Les zéolithes naturelles sont largement utilisées dans le secteur de l'agriculture au sens large, en tant qu'amendements de sols et substrats de cultures, supports de fertilisants et de produits phytosanitaires, et additifs dans l'alimentation et les litières animales [80].

#### 3.11.2 Protection de l'environnement

Compte tenu de leur capacité d'adsorption et d'échange cationique et de leur sélectivité vis-à-vis d'ions et de molécules indésirables (ammonium, métaux lourds et radionucléides notamment), les zéolithes naturelles sont des matériaux actifs utilisés pour le traitement d'effluents liquides et gazeux et de déchets solides divers (urbains, agricoles, industriels, miniers et radioactifs), ainsi que pour le confinement de certains déchets [80].

#### 3.11.3 Machines thermiques et gaz industriels

Compte tenu de leur propriété unique d'adsorption et de désorption de l'eau et de certains gaz, les zéolithes sont des échangeurs de chaleur utilisés pour la production d'air conditionné, la réfrigération et le chauffage de l'eau [80].

#### 3.11.4 Médecine

Les zéolithes entrent dans la composition de médicaments, leur prise s'avère intéressante particulièrement en cas de diverses manifestations pathogènes. Ce fait est dû à sa faculté de pouvoir carrément fixer n'importe quel élément chimique. Les défenses naturelles de l'organisme sont ainsi activées et la résistance par rapport la colonisation des agents pathogènes est baissée de

manière considérable. Les effets -souvent fatals des antibiotiques peuvent ainsi être neutralisés [80].

### **Conclusion**

Il a été souligné tout au long de ce chapitre que les zéolithes ont de différentes structures et de multiples propriétés. Celle objet du présent travail est la propriété de l'adsorption. Elles sont utilisées dans l'adsorption des gaz et des liquides organiques et minéraux, l'adsorption/ désorption de l'eau et dans l'échange cationique. Les zéolithes présentent également un grand intérêt industriel en raison de leurs caractéristiques. Elles sont les catalyseurs les plus utilisés dans les applications de transformations énergétiques et dans la pétrochimie. Il y a également deux types de zéolithes : - de synthèses et - naturelles. Elles peuvent aussi servir comme tamis moléculaires, catalyse et dans le stockage et restitution de l'énergie.

# Chapitre 4

## Les Transformateurs de chaleur

## Introduction

De très grandes quantités de chaleur perdue à basse température sont rejetées dans l'atmosphère par les centrales électriques et les processus industriels. De nombreuses tentatives ont été faites dans la plupart des secteurs industriels pour récupérer cette énergie utile par des pompes à chaleur, des systèmes de réfrigération à absorption de vapeur et des transformateurs de chaleur [81].

## Recherche bibliographique

Un transformateur de chaleur est proposé pour améliorer l'énergie à basse température à un niveau plus élevé et de récupérer plus d'énergie dans la chaleur perdue à basse température. [82].

En raison du faible prix de l'énergie, le coût élevé de l'investissement et le manque des couples solide/vapeur appropriés, les transformateurs de chaleur furent pratiquement délaissés jusqu'à la fin des années soixante-dix, avec la forte hausse des prix de l'énergie. A partir de 1976, les Japonais réalisèrent beaucoup de travaux de recherche sur le développement de la pompe à chaleur pour aboutir à la construction du premier transformateur de chaleur industriel en 1981 (Mashimo K.1987 ), basé sur l'utilisation d'une vapeur organique à une température de 98°C (chaleur perdue) pour produire de l'eau chaude à la température de 133°C d'où une capacité calorifique produite de l'ordre de 2354 KW avec un coefficient de performance égal à 0.35.

En mars 1984, le premier transformateur de chaleur industriel européen fût installé en Allemagne (Suhr L. 1985 ). Il pouvait transformer de la chaleur perdue à une température de 100°C à une chaleur utile d'une température de 145°C avec une capacité calorifique d'environ 1MW. Par conséquent plusieurs pays européens, comme l'Allemagne, la Suède, la France et les Pays-Bas (Netherlands), encouragèrent le développement de tels transformateurs de chaleur.

Le premier transformateur de chaleur industriel aux Pays-Bas avait été mis en service en 1985, utilisant de la vapeur saturée à la température de 100°C pour en produire à la température de 145°C avec une capacité calorifique de 780 KW (Bouma J. 1990). Un autre transformateur de chaleur industriel aux Pays-Bas fût opérationnel depuis 1991 dans une usine d'acier (Hoogovens Groep BV), récupérant la chaleur résiduaire (perdue) de l'eau de refroidissement à 90°C, pour produire de la vapeur utile (utilisable) à 130°C avec une capacité de 4,2 MW. Stephan K. et Seher D. ont passé en revue les connaissances sur les transformateurs de chaleur à absorption, par le biais d'exemples de réalisations et d'applications pratiques tout en se basant sur une analyse thermodynamique [83].

W. Rivera,y, R.J. Romero, M.J. Cardoso, J. Aguillon et R. Best ont comparés dans les mêmes conditions de fonctionnement, les performances théoriques et expérimentales d'un transformateur de chaleur à un seul étage fonctionnant avec le bromure eau / lithium et les mélanges eau / Carrol, où Carrol est un mélange de bromure de lithium et d'éthylène glycol  $[(\text{CH}_2\text{OH})_2]$  dans le rapport 1: 4,5 en poids breveté par Carrier Corp [84].

R.J. Romero, Sotsil Silva - Sotelo, J. Cerezo ont détaillé la conception et la modélisation thermodynamique du premier système de transformateur de chaleur à deux étages installé en Amérique latine. Pour le calcul de ce système, un mélange ternaire d'hydroxydes a été utilisé. Ce mélange est à base de sodium, de potassium et de césium. Les considérations et hypothèses pour son application dans les systèmes industriels sont également montrées. Le calcul du système montre qu'il est possible de récupérer plus de 25% de l'énergie des déchets industriels et de l'augmenter de 50 ° C par rapport à la source d'énergie [85].

G. Restuccia . G. Cacciola et R. Quagliata ont conçus une méthodologie pour comparer différents types de zéolithes dans chaque système thermodynamique. La procédure est basée uniquement sur des calculs thermodynamiques utilisant les données d'adsorption de cinq types de zéolithes. Dans ce qui suit, la pompe à chaleur chimique, le transformateur de chaleur et les systèmes de refroidissement sont examinés, montrant le principe de fonctionnement, les cycles thermodynamiques et les bilans thermiques associés [86].

les principes de base des cycles idéaux d'un transformateur de chaleur à adsorption furent proposés pour la première fois par Altenkrich 1913-1920, puis développés davantage en une forme plus complète et avec une esquisse systématique très claire par Nesselmann K. 1933 . Toutefois, dans les premières années, seulement quelques applications pratiques furent suggérées (Niebergall W. 1955).

Les transformateurs de chaleur utilisant Zéolithe/H<sub>2</sub>O furent étudiés par de nombreux chercheurs, tels qu'Ishwar (1990) [87], S.Ulku (1986) [57], D.Jung (1984) , Suhr L. (1985) , Grossman G. (1986) et D.J. Techernev (1980) , par contre ceux utilisant charbon actif/méthanol furent étudiés par F.Meunier (1982) , Ertas A. (1987) et al., et Ismail M. (1995) . Depuis 1981, des dizaines de transformateurs de chaleur industriels ont été installés et opérationnels utilisant le couple Zéolithe/H<sub>2</sub>O, principalement au Japon (Mashimo, 1987 et Berntsson K.M et al. 1989).

Après, les transformateurs de chaleur à adsorption avec de nouveaux cycles et de nouveaux fluides actifs firent leur apparition. En effet des transformateurs à double effet (transformateur de chaleur à double étage) furent proposés et rapportés par Alefeld G. et al. (1985), Bokelmann H. (1987) et Felli M. et al (1991). Le premier transformateur de chaleur à adsorption bi-étagé fût fabriqué par Mitsubishi Electric Corporation au Japon (Yamanaka G.1989). Par ailleurs, plusieurs études ont été consacrées à la recherche des nouveaux fluides actifs. De nouveaux couples prometteurs furent suggérés par Seher D. et (1983) , Bokelmann H. (1986), Nowaczyk U. et al. (1987), Borde I. (1988), Tyagi K.P et al (1989) , Zhuo C.Z et al. (1996) et Vincenzo Tufano (1997) [83].

Enfin en 2010 Noubli a développé le travail effectué par Alonso sous sa direction, en présentant une optimisation conjointe du transformateur de chaleur à démixtion et des mélanges de travail, un nombre important de fluides de travail, a été proposés, les résultats obtenus ont montré

une amélioration de la performance trouvé par Alonso, mais toujours restent loin d'être extrapolés à la commercialisation[88].

#### **4.1 Principe de fonctionnement d'un transformateur de chaleur**

Le transformateur de chaleur est une pompe à chaleur à absorption du type II.

Le transformateur de chaleur est une machine tritherme qui produit du chaud à haute température à partir d'une source chaude à moyenne température [89]. Elles fonctionnent grâce à la faculté de certains liquides d'absorber et de désorber une vapeur. Cette dernière réaction est endothermique et nécessite l'apport de chaleur [90].

Les écoulements dans un transformateur de chaleur ont lieu dans le sens inverse des écoulements de la machine à absorption productrice du froid. Les solutions conventionnelles de travail des systèmes à absorption sont la saumure Eau-LiBr (bromure de lithium) et la solution Eau-Ammoniac [89].

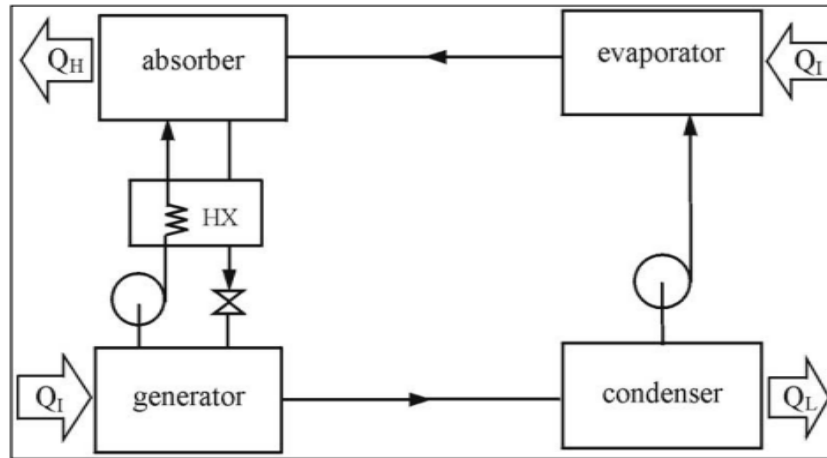
#### **4.2 Classification des transformateurs de chaleur**

##### **4.2.1 Transformateurs de chaleur à absorption**

Les thermo transformateurs à absorption sont particulièrement adaptés à la revalorisation des chaleurs résiduelles industrielles. Ils permettent d'utiliser de la chaleur résiduelle bas niveau (60°C à 80°C) pour en revaloriser une partie et ainsi fournir de la chaleur utile à un haut niveau thermique (> 100°C). Il est aussi possible d'utiliser un tel système pour élever la température d'une chaleur à moyenne température issue de capteurs solaires ou de sources d'eaux chaudes par exemple [90].

L'effet thermodynamique d'un transformateur thermique s'obtient par inversion du cycle de la pompe à chaleur à absorption (Fig.4.1), le cycle a les mêmes composants qu'un cycle à simple effet ; la seule différence c'est que le détendeur entre le condenseur et l'évaporateur est remplacé par une pompe c'est-à-dire qu'on inverse le cycle [91].

La désorption du fluide frigorigène dans le générateur s'effectue à température moyenne et à basse pression. Le fluide frigorigène se liquéfie à basse température et basse pression dans le condenseur qui rejette de la chaleur inutile dans l'environnement, ensuite le liquide obtenu est pompée à l'évaporateur ; l'évaporation s'effectue par un apport de chaleur à la température moyenne et à haute pression. La vapeur produite est absorbée dans l'absorbeur qui produit alors la chaleur utile à une température élevée [91].



**Fig.4.1 – Transformateur de chaleur à absorption [91].**

#### **4.2.2 Les transformateurs de chaleur à adsorption**

Le principe de fonctionnement d'une machine à adsorption est le même que pour un système à absorption, au lieu d'une solution liquide, un matériau solide (un adsorbant) est utilisé [92].

L'adsorbant est l'élément clé d'un transformateur de chaleur à adsorption, et son choix approprié et d'une importance primordiale [93], dans notre étude on a choisi le couple zéolithe-eau parce qu'il récupère l'énergie et minimise les effets d'irréversibilité.

##### **4.2.2.1 Principe de fonctionnement**

Un transformateur de chaleur à adsorption AHT est représenté sur la Fig.4.2 est principalement composé d'un générateur de vapeur (adsorbeur, désorbeur), d'un évaporateur, d'un condenseur et une pompe.

Une couche d'adsorbant solide (zéolithe 13X) désorbe la vapeur d'eau après excitation par une source thermique dans le générateur ce mélange est condensée dans le condenseur qui rejette de la chaleur inutile dans l'environnement, le mélange obtenu pompé à l'évaporateur, où l'évaporation s'effectue par un apport de chaleur à une température moyenne et à haute pression. La vapeur produite est adsorbée dans l'adsorbeur qui produit de la chaleur utile à une température maximale.

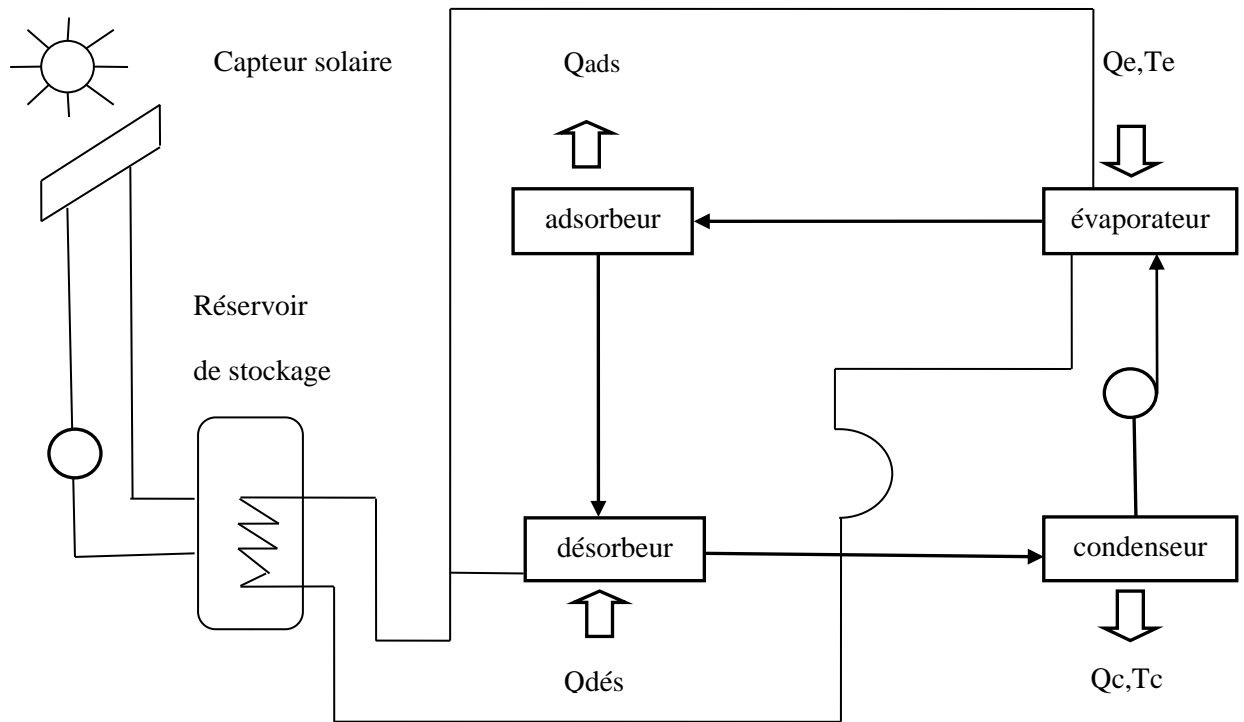


Fig.4.2 – Transformateur de chaleur à adsorption.

### 4.3 Applications des transformateurs de chaleur

Les transformateurs thermiques peuvent être utilisés pour différentes applications telles que: la distillation dans les usines chimiques, le dessalement ou la purification de l'eau, l'évaporation et la récupération de la chaleur perdue à partir de procédés industriels... etc. [94].

### 4.4 Les avantages de transformateur de chaleur

- ✓ Il peut augmenter la température de la chaleur perdue d'un niveau thermique de premier niveau à un niveau élevé, alors qu'il consomme une petite quantité de travail utilisé par les pompes,
- ✓ Il n'a pas dispositifs de rotation à haute énergie à l'exception des pompes, ce qui rend cet appareil a une configuration simple,
- ✓ Il peut réduire beaucoup de consommation d'énergie et de l'émission de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère [85].

### 4.5 Avantages et inconvénients des machines à adsorption

#### Avantages :

- ✓ Robustesse,
- ✓ Aucun danger de cristallisation, et donc, pas de contrainte sur la température intermédiaire de refroidissement,
- ✓ Il n'y a pas de pompe à solution ; les consommations électriques sont donc particulièrement réduites,
- ✓ La température requise au générateur est généralement plus faible [95].



### **Inconvénients**

- ✓ Taille et poids élevés (mais il existe cependant un potentiel important d'amélioration au niveau des échangeurs dans les compartiments d'adsorption, et donc de réduction de poids et de volume pour les futures générations de machines à adsorption),
- ✓ Coefficient de performance est plus faible [95].

#### **4.5.1 Avantages des transformateurs de chaleur à adsorption**

##### **Avantages**

- ✓ Capacité de stockage d'énergie pendant de longues périodes de temps,
- ✓ Pas de problèmes de voix et de vibrations,
- ✓ Durée de vie longue attendue,
- ✓ Possibilité d'utilisation d'une source de faible qualité,
- ✓ Si des paires adsorbant-adsorbat appropriées sont utilisées, elles deviennent un dispositif très efficace pour l'utilisation de la chaleur résiduelle, de l'énergie solaire, de l'énergie géothermique et de l'électricité de pointe [96].
- ✓ Les transformateurs de chaleur à adsorption sont caractérisés par l'utilisation de la chaleur comme source motrice,
- ✓ Ils sont considérés comme de bonnes opportunités pour réduire la consommation électrique liée à l'utilisation généralisée de la vapeur commune. systèmes de chauffage / refroidissement par compression,
- ✓ Ainsi que différenciation de la consommation de sources d'énergie primaires [97].

##### **Inconvénients**

- ✓ Malgré les avantages représentés, la diffusion commerciale de ces appareils n'en est qu'à ses débuts, en raison de plusieurs problèmes, tels que :
- ✓ Le rendement réduit,
- ✓ La faible densité de puissance,
- ✓ Le coût initial élevé en capital [97].

### **Conclusion**

On en conclut à partir de ce chapitre que le transformateur de chaleur convertit l'énergie thermique de bas potentiel en une énergie haute potentielle, autrement dit, c'est un système qui assure des sources de chaleurs de températures élevées. Ce chapitre présente les classifications d'un transformateur de chaleur : un transformateur de chaleur à absorption qui est adapté à la revalorisation des chaleurs résiduelles industrielles ; ainsi un transformateur de chaleur à adsorption qui est le même en mode de fonctionnement que pour le système à absorption mais dans le système à adsorption on utilise un matériau solide (adsorbant) au lieu d'une solution liquide.

Chapitre 5  
Étude et analyse  
du cycle idéal  
d'un transformateur de  
chaleur à adsorption

## Introduction

Ce chapitre est consacré à la modélisation mathématique du transformateur de chaleur à adsorption. Le modèle servira pour l'analyse du cycle thermodynamique sur la base des différentes grandeurs telles que la pression  $P$ , la température  $T$  et les concentrations de l'adsorbant dans l'adsorbant. Plus d'avantage, les lois et les expressions mathématiques établis dans le modèle pour les différentes chaleurs du cycle comme: les chaleurs isostériques, d'adsorption et de désorption permettront de déterminer l'évolution des coefficients de performance ( $COP$  et  $COP_{rév}$ ) et du rendement selon la deuxième loi ( $\eta_{II}$ ) en fonction des températures d'évaporation, de condensation et de la source chaude qui est le capteur solaire.

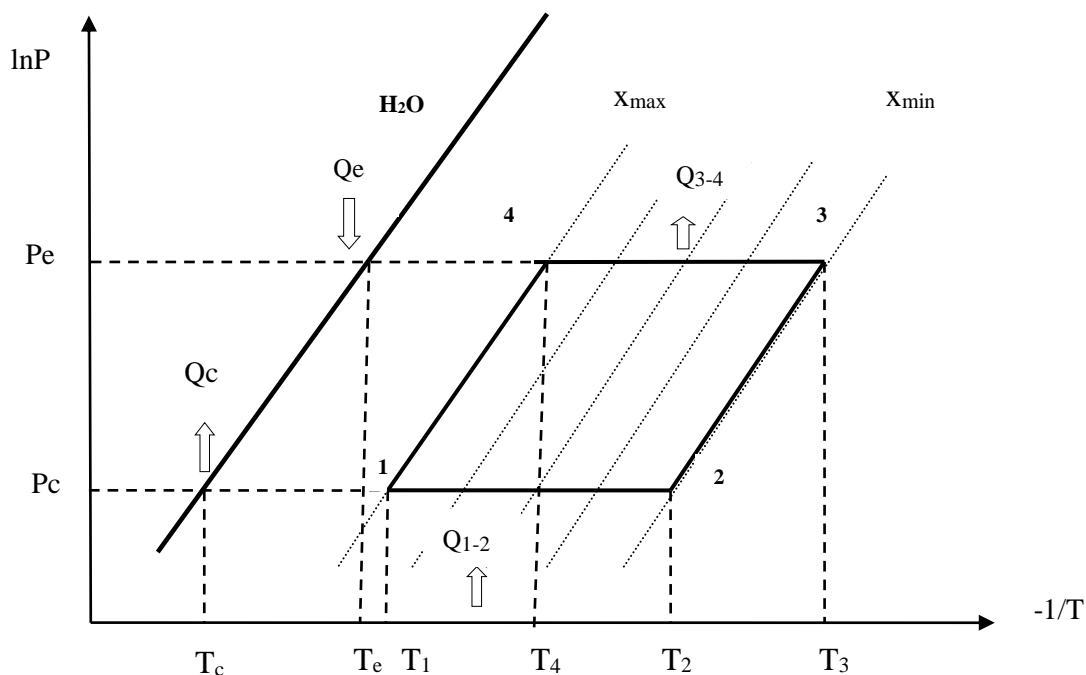
### 5.1 Description sommaire de machine

Les machines à adsorption font intervenir essentiellement un phénomène d'adsorption physique par lequel un solide fixe les molécules d'un gaz sur sa surface sous l'action d'un champ de forces de liaisons de VANDER WAALS.

L'adsorption est un phénomène de surface, où le gaz peut recouvrir les surfaces inter et intraparticulaire du solide poreux.

Le système à adsorption peut être assimilé à celui à absorption avec cependant deux caractères spécifiques : l'adsorbant est un solide poreux, et le cycle peut être intermittent ou semi-continu [98].

Le transformateur de chaleur à adsorption fonctionne par cycle. La (Fig.5.1) représente le trajet thermodynamique de base d'une telle machine dans le diagramme de Clapeyron ( $\ln P$ ,  $-1/T$ ). Ce cycle dit idéal, représente l'évolution de l'état de mélange adsorbant/adsorbant contenu dans l'adsorbant. Chaque cycle contient de deux phases principales régissant le fonctionnement : une phase de chauffage du mélange adsorbant/adsorbant et une autre de refroidissement du même mélange.



**Fig.5.1 — Trajet thermodynamique d'un transformateur de chaleur de base dans un diagramme de Clapeyron.**

Le principe de fonctionnement d'un cycle thermodynamique adsorbant-adsorbat est représenté d'abord pour un cycle idéal (théorique). Dans le diagramme de Clapeyron ( $\ln P, -1/T$ ), le cycle idéal est formé par deux isostères et deux isobares (Fig.5.1).

Nous décrivons dans les figures suivantes le principe d'un système fonctionnant avec le couple zéolithe / eau.

Le fonctionnement d'un transformateur de chaleur à adsorption se décompose en deux phases principales:

- phase de désorption- condensation.
- phase d'adsorption - évaporation.

Pendant la première phase de cycle, le couple adsorbant adsorbat est chauffé jusqu'à la température maximale de désorption  $T_2$ . l'adsorbat se condense dans le condenseur à la température  $T_c$  correspondant à la pression constante  $P_c$ , et mis en communication avec l'évaporateur.

Dans la seconde phase de cycle, l'adsorbat se refroidit jusqu'à une température minimale dans la phase d'adsorption  $T_4$ , correspondant à la pression de saturation.

## 5.2 Description théorique du cycle intermittent:

La conception et les choix technologiques des transformateurs de chaleur à adsorption sont guidés par la volonté d'une optimisation de ce quadruplet de températures. Vu l'alternance des phases (désorption-condensation et évaporation-adsorption), l'évaporation n'a lieu que pendant une partie du cycle, c'est pourquoi ce cycle est appelé intermittent. Cette intermittence est synchronisée avec celle de la source énergétique [83].

Nous avons quatre transformations différentes au cours desquelles le couple s'échauffe (1-2 et 2-3) (Fig.5.2), puis se refroidit (3-4 et 4-1) (Fig.5.3).

- **Transformation 1-2 : désorption - condensation**

Le cycle de fonctionnement débute au point 1, le mélange adsorbant/adsorbat est à sa température minimale  $T_1$  (température au début de désorption), et à la pression  $P_c$  (pression de condensation). Sous l'effet d'une source thermique, la température du mélange augmente. La température atteinte est dite température seuil de désorption  $T_2$ , le couple subit alors une transformation isobare représentée sur la Fig.5.2.

- **Transformation 2-3 : chauffage isostérique**

Dans cette phase (Fig.5.2), le mélange adsorbant/adsorbat est à sa température maximale  $T_2$ , et à la pression  $P_c$ . Aussi sous l'effet de chauffage, la pression et la température du mélange augmentent, tandis que la concentration totale de l'adsorbat reste constante (transformation isostérique) le long de la transformation (2  $\rightarrow$  3) et égale à  $x_{\min}$ . Cette phase de pressurisation s'achève dès que la pression devient égale à celle qui règne dans l'évaporateur  $P_e$  (point 3). La température atteinte à la valeur maximale de cycle ( $T_3$ ) ainsi que la pression.

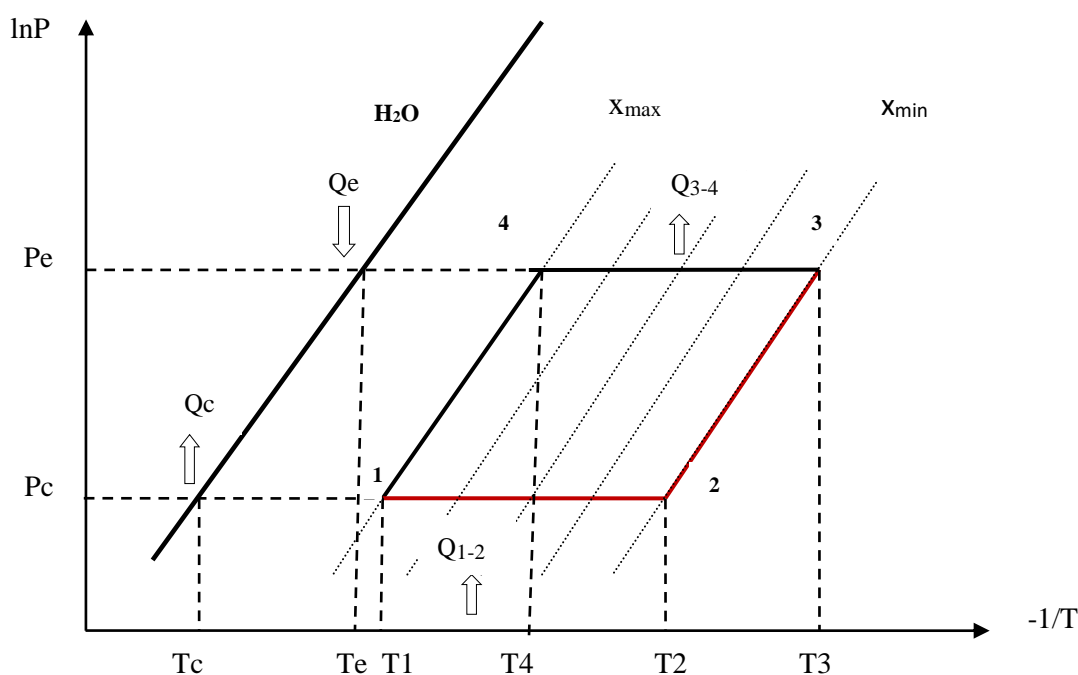


Fig.5.2 – Phase de chauffage dans le cycle de désorption

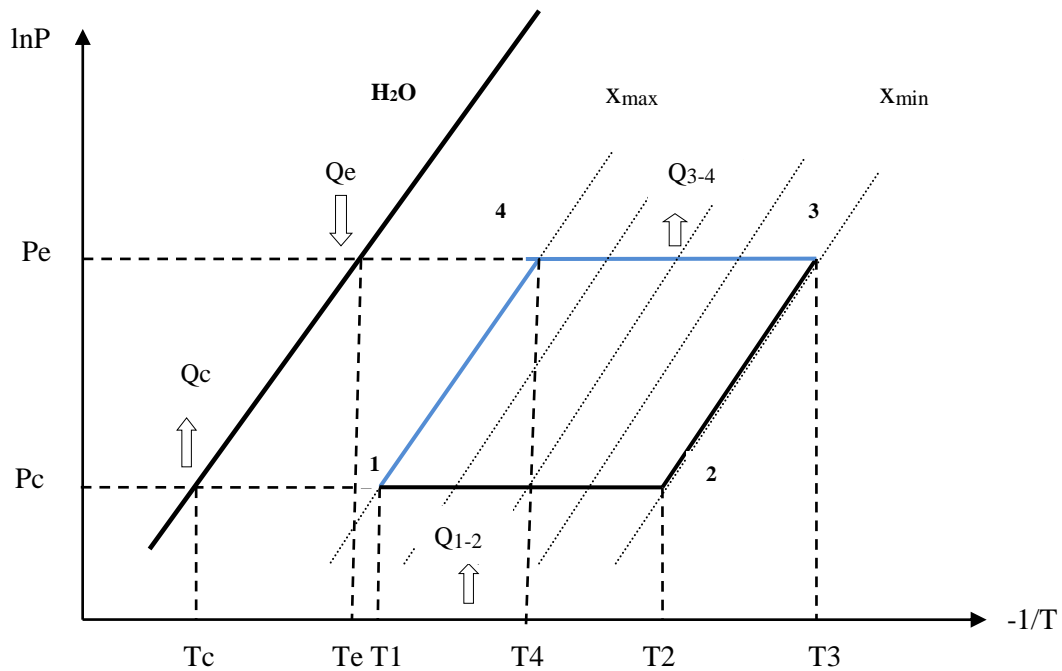
- **Transformation 3-4 : adsorption isobare**

Cette phase est la phase motrice de cycle (Fig.5.3), pendant laquelle la chaleur est produite ( $Q_{3-4}$ ), et par opposition à la première phase, le refroidissement du mélange adsorbant/adsorbat commence au point 3, Le désorbeur est mis en communication avec l'évaporateur, l'adsorption et l'évaporation de l'adsorbat (eau) commence en produisant de la chaleur dans l'évaporateur.

Durant la transformation (3→4), le système suit l'isobare imposée par l'évaporateur, et qui correspond à la pression de saturation de l'adsorbat à la température d'évaporation.

- **Transformation 4-1 : refroidissement isostérique**

Pendant cette phase (Fig.5.3), la température et la pression diminuent. La concentration totale du fluide adsorbée reste constante dans cette phase et est égale à  $x_{\max}$ . Tout en continuant le refroidissement, la température du mélange dans l'adsorbeur diminue jusqu'à la température minimale  $T_1$ . À ce moment, la machine est prête pour un nouveau cycle.



**Fig.5.3— Phase de refroidissement dans le cycle d'adsorption**

Le cycle thermodynamique est totalement défini par les quatre températures de fonctionnement :

- Température de désorption.
- Température d'adsorption.
- Température de condensation.
- Température d'évaporation.

### 5.3 La modélisation et calcul thermodynamique d'un cycle de transformateur de chaleur à adsorption

Le modèle développé dans ce chapitre tient compte les quantités de chaleur échangées. Durant le cycle utilisant les quatre points du cycle de Clapeyron, pour déterminer les coefficients de performance de transformateur de chaleur à adsorption et le rendement selon la deuxième loi. Du point de vue des performances de transfert de chaleur, comme le montre la Fig.5.1, un cycle de base implique les différents types de chaleurs qui sont calculées comme suit:

#### 5.3.1 La chaleur de désorption Q1-2

Elle est définie comme la quantité de chaleur dépensée au niveau du désorbeur, et calculée par la relation suivante :

$$Q_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} (C_Z + X(T, T_{\text{sat}}) \times C_W(T)) dT + \int_{X_1}^{X_2} Q_{\text{st}}(x) dx \quad (5.1)$$

$Q_{1-2}$  est en kJ/(kg de zéolithe)

### 5.3.2 La chaleur d'adsorption Q3-4

C'est la quantité de chaleur produite au niveau de l'adsorbent, est donnée par l'expression suivante :

$$Q_{3-4} = \int_{T_3}^{T_4} (C_Z + X(T, T_{\text{sat}}) \times C_W(T)) dT + \int_{X_2}^{X_1} Q_{\text{st}}(x) dx \quad (5.2)$$

$Q_{3-4}$  est en kJ/(kg de zéolithe)

Ces deux chaleurs isobares en sont consécutivement calculées conformément à Critoph [99].

$C_Z$  est la capacité thermique du lit de zéolithe en kJ/(kg K)

$C_W$  est la capacité thermique de la vapeur d'eau en kJ/(kg K), calculée à partir de l'expression suivante rapporté dans :

$$C_W = (a + bT + cT^2 + dT^3)/M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.3)$$

$a=32,24$  ;  $b=0,1923 \cdot 10^{-2}$  ;  $c=1,055 \cdot 10^{-5}$  ;  $d=-3,595 \cdot 10^{-9}$  ;

$M_{\text{H}_2\text{O}}=18\text{kg/mole}$ (masse molaire d'eau)

$X_1, X_2$  sont les teneurs en eau adoptées.

Critoph et al. utilisé l'équation simplifiée D-A (Dubinin et Astakhov) pour la simulation, et l'équation est [41] :

$$X = X_0 e^{[-K(\frac{T}{T_{\text{sat}}} - 1)^n]} \quad (5.4)$$

Où,

$X$  : est La concentration (masse adsorbé par unité de masse d'adsorbant) [Kg/Kg] ;

$X_0$  : est La concentration limite ;

$T_{\text{sat}}$  : est la température de saturation ;

$K$  : est une constante déterminée par les caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbant, qui est indépendante de la température.

**Tableau 5.1** — Coefficients de l'équation du D-A de couple utilisé

	$X_0$	$K$	$n$
<b>Zéolithe 13X/Eau</b>	0.302	4.4	2
	0.261	5.36	1.73

### 5.3.3 La chaleur isostérique d'adsorption $Q_{\text{st}}$ :

D'après la relation qui a été motionnée dans le chapitre 2 (équation 2.2)

On a aussi :

$$Q_{st} = \left( \frac{\ln P_e - \ln P_c}{\left( -\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_c} \right)} \right) X \times R \quad (*)$$

### 5.3.4 La chaleur dans l'évaporateur $Q_e$ :

Est la chaleur dispensée dans l'évaporateur. Elle est égale à l'enthalpie d'évaporation de l'eau  $h_{fg}$  à la pression  $P_e$  en kJ / (kg H<sub>2</sub>O) :

$$Q_e = h_{fg}(P_e) \quad (5.5)$$

### 5.3.5 Le travail de la pompe WP :

Le travail de la pompe pour la pressurisation de la machine est calculé en kJ/(kg H<sub>2</sub>O) par l'expression suivante :

$$W_P = V_f(P_H - P_L) \quad (5.6)$$

Cette dernière doit être rapportée au kg de zéolite soit :

$$W_P = V_f(P_e - P_c)(X_2 - X_1), \text{kJ}/(\text{kg zéolithe}) \quad (5.7)$$

### 5.4 Évaluation du COP du cycle :

Le coefficient de performance du cycle d'un transformateur de chaleur à adsorption est calculé comme étant le rapport entre la chaleur utile et la chaleur dépensée soit [100]:

$$\text{COP} = \frac{|Q_{3-4}|}{Q_{1-2} + Q_e + W_P} \quad (5.8)$$

### 5.5 Le rendement selon la 2ème loi :

Est exprimé par la relation suivante [100]:

$$\eta_{II} = \frac{\text{COP}}{\text{COP}_{\text{rév}}} \quad (5.9)$$

### 5.6 Le coefficient de performance réversible :

Est exprimé par l'expression suivante [100]:

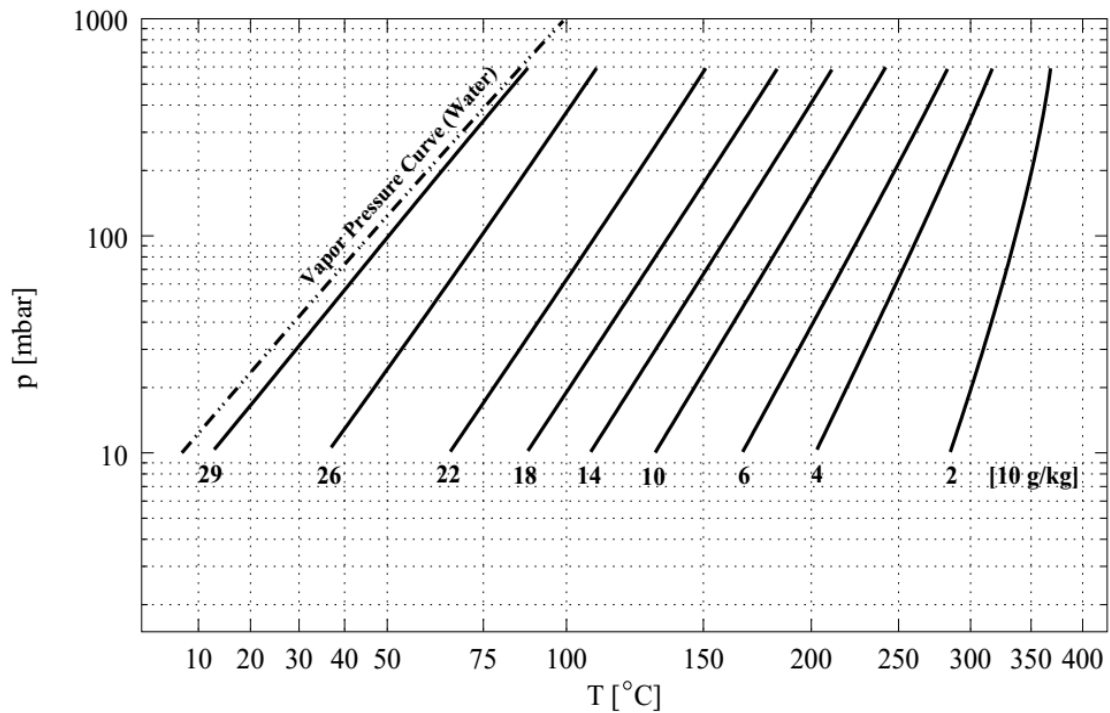
$$\text{COP}_{\text{rév}} = \frac{T_3 \times (T_c - T_e)}{T_e \times (T_c - T_3)} \quad (5.10)$$

### 5.7 Méthode de modélisation

Pour déterminer l'effet des températures sur le COP et le rendement, une série de calculs doit être effectuée en utilisant le programme MATHCAD.

La technique suivie dans le calcul est basée sur le digramme de Clapeyron ( $\ln P$ ,  $-1/T$ ) du couple zéolithe 13X-eau présenté sur la Fig.5.4. D'abord, on en adopte une valeur pour la température de condensation  $T_c$  qui sera portée sur le diagramme. Une fois les projections sur le diagramme effectuées, on dessine le cycle entre deux concentrations et deux pressions. Dans ce travail, les concentrations choisies correspondent à 0.23 et 0.26. Les températures des points 1, 2 et 3 du cycle sont déterminées à partir du diagramme. L'opération est répétée plusieurs fois. Il en faudra aussi déterminer la chaleur isostérique d'adsorption  $Q_{st}$ . Cette dernière est déterminée à partir de l'expression (\*).





**Fig.5.4 – Les domaines isostériques de zéolithe 13X [42]**

### 5.8 Résultats et discussion

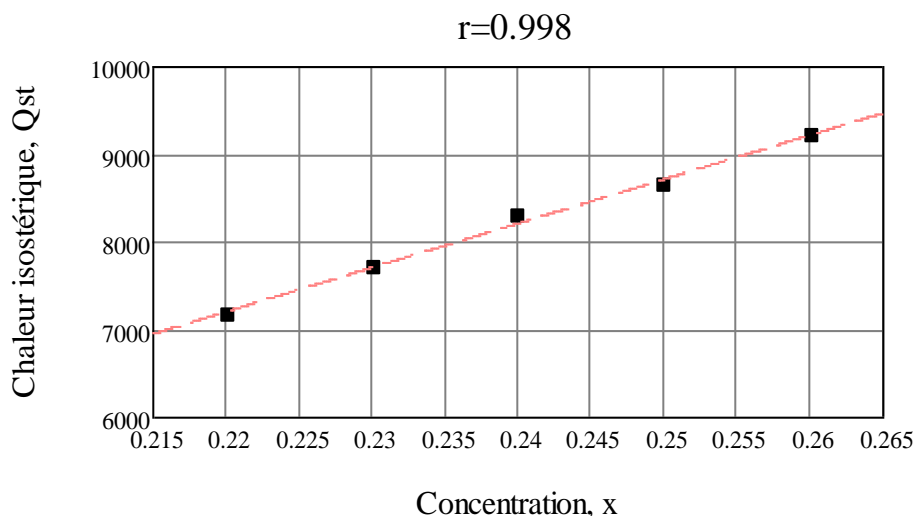
En suivant la méthode de travail exposé précédemment, on en renseigne pour chaque température de condensation adoptée  $T_c$  le Tab.5.2.

**Tableau 5.2-** Résultats du calcul

Tc	T1	T2	T3	Pc	Pe	Te	Qe	Qdés1_2	Qads3_4	Wp	COP	COP <sub>rév</sub>	x	Q <sub>st</sub>	η <sub>II</sub>
°C	°C	°C	°C	KPa	KPa	°C	KJ/Kg	KJ/Kg	KJ/Kg	(*10 <sup>-4</sup> ) KJ	%	%		KJ/Kg	%
20	47	75	100	2,3392	9	42,5	2397,36	294,542	290,268	2,014	10,783	33,3	0,22	7180	32,381
25	55	80	108	3,1698	13	49	2380,19	290,204	294,665	1,763	11,034	34,2	0,23	7718	32,264
30	62	85	115	4,2469	17	57,6	2366,36	287,331	297,789	3,857	11,221	38,1	0,24	8302	29,453
35	65	90	120	5,6291	22	63	2352,69	290,31	297,868	4,951	11,270	38,5	0,25	8665	29,272
40	69	95	125	7,3851	28	66,6	2341,41	293,3	297,838	6,234	11,304	36,7	0,26	9225	30,802

### 5.8.1 Impact de la concentration $x$ sur la chaleur isostérique d'adsorption $Q_{st}$

La chaleur isostérique d'adsorption  $Q_{st}$  est calculée pour quelques valeurs de la concentration choisies dans la plage de 0.23-0.26. Cette chaleur est croissante avec la croissance de la concentration (Fig.5.5).

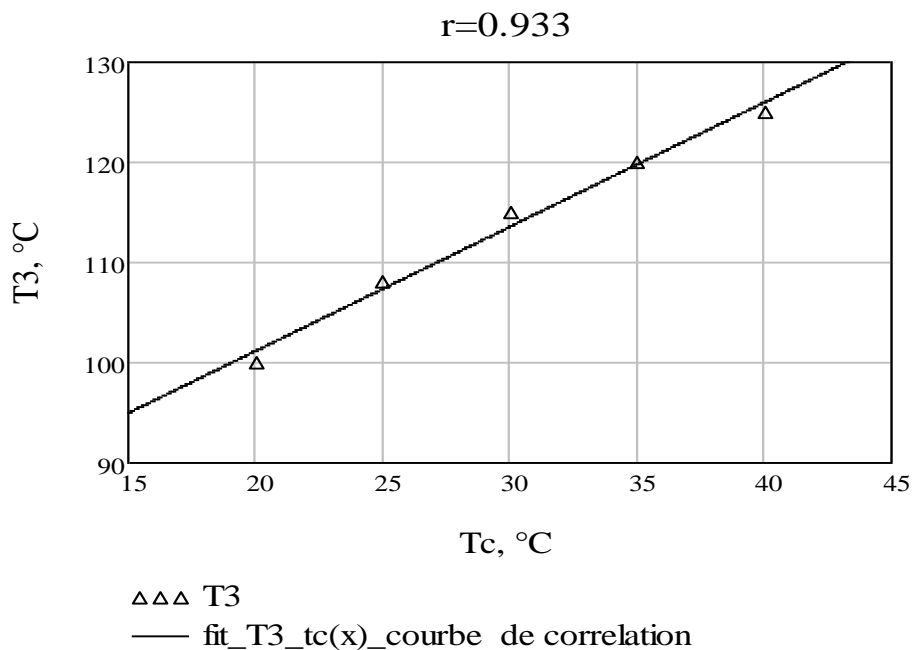


**Fig.5.5 – Variation de la chaleur isostérique d'adsorption  $Q_{st}$  en fonction de la concentration du l'adsorbat.**

**5.8.2 La variation de la température d'adsorption  $T_3$  en fonction de la température de condensation  $T_c$  :** est représentée sur la Fig.5.6.

On en déduit que la température maximale pouvant être atteinte au niveau de l'adsorbeur est égale à  $T_3=125$  °C. Elle correspond à une température au niveau du condenseur égale à 40°C qui également la température du milieu environnant (m.e.). Cette température est atteinte à condition que la température du panneau solaire ne soit pas inférieure à 95 ° (ou  $T_2$ ) (Tab.5.2).

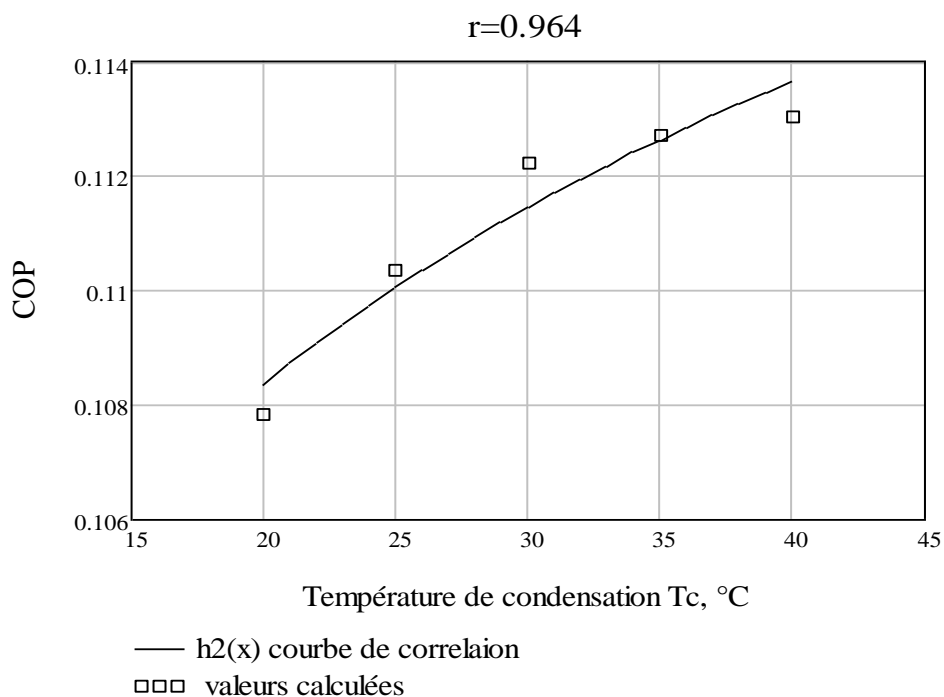
Au cas où la température du m.e. ne dépasse pas les 20°C, la température mise en valeur au niveau de l'adsorbeur est égale à 100 °C à condition que la température du panneau solaire ne soit pas inférieure à 75 °C.



**Fig.5.6 – Variation de la température d'adsorption T<sub>3</sub> en fonction de température de condensation T<sub>c</sub>**

### 5.8.3 La variation de COP en fonction de la température de condensation T<sub>c</sub>

La Fig.5.7 montre l'effet de la température de condensation T<sub>c</sub> sur le COP, l'augmentation de T<sub>c</sub> de 6.8% s'accompagne une augmentation du COP du système de 4.8%, ceci peut être justifiée par le fait que l'augmentation de T<sub>c</sub> entraîne une augmentation de la pression de saturation à cette température P<sub>s</sub>(T<sub>c</sub>). Donc la masse désorbe de l'eau augmente, impliquant une diminution de la chaleur de désorption Q<sub>1-2</sub> (Tab.5.2) et un accroissement de COP.



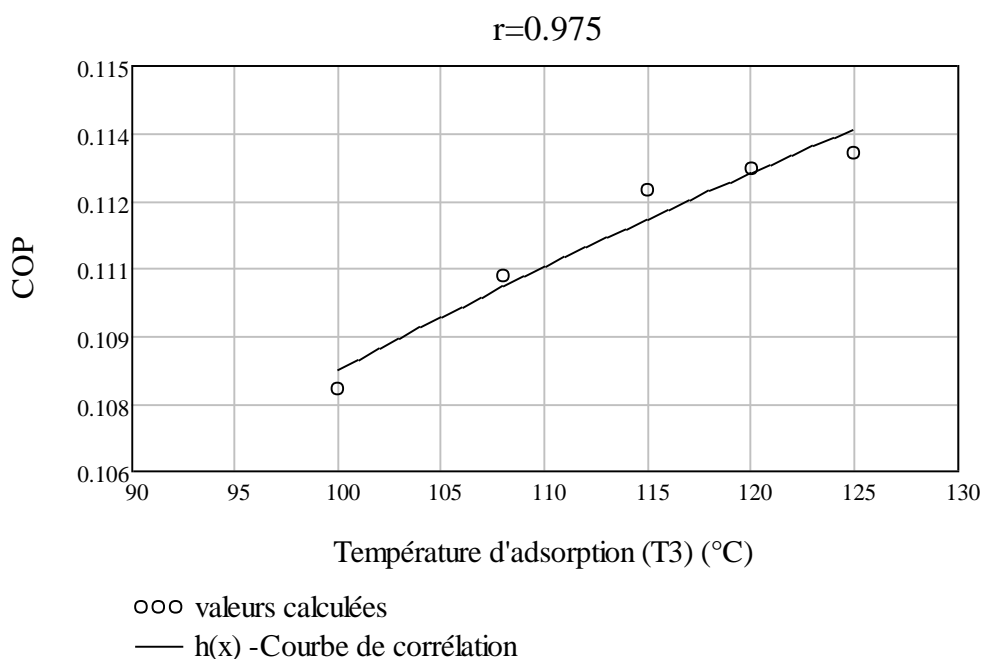
**Fig.5.7 – Influence de température de condensation T<sub>c</sub> sur le COP**

### 5.8.4 Influence de la température d'adsorption $T_3$ sur le COP

Rappelons que la température d'adsorption du cycle est définie comme la température maximale atteinte par le couple zéolithe 13X-eau au début de la phase adsorption-évaporation. De ce fait, la gamme de sa variation est beaucoup plus grande que les autres températures de fonctionnement de cycle. Donc cette température a une influence importante sur la performance de système.

L'influence de la température d'adsorption  $T_3$  sur le COP est illustrée sur la Fig.5.8, où l'augmentation de  $T_3$  de 6.7% entraîne un accroissement du COP, car la masse adsorbée augmente.

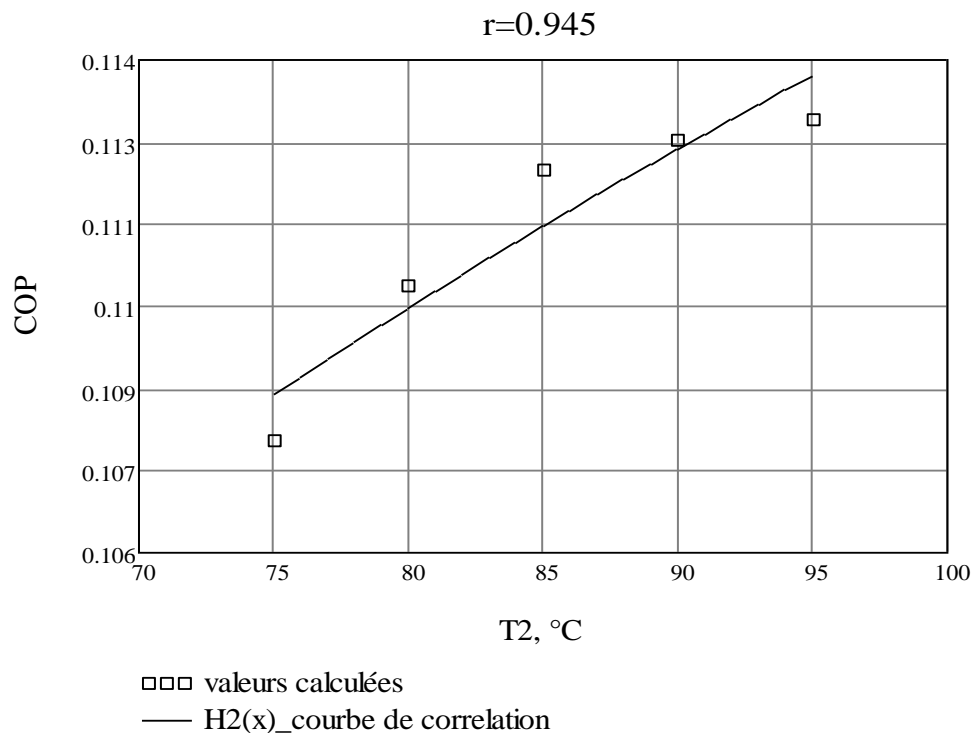
Par conséquent la masse cyclée augmente, ce qui entraîne une augmentation du COP.



**Fig.5.8 — Influence de température d'adsorption  $T_3$  sur le COP**

### 5.8.5 Effet de la température du panneau $T_2$ sur le COP

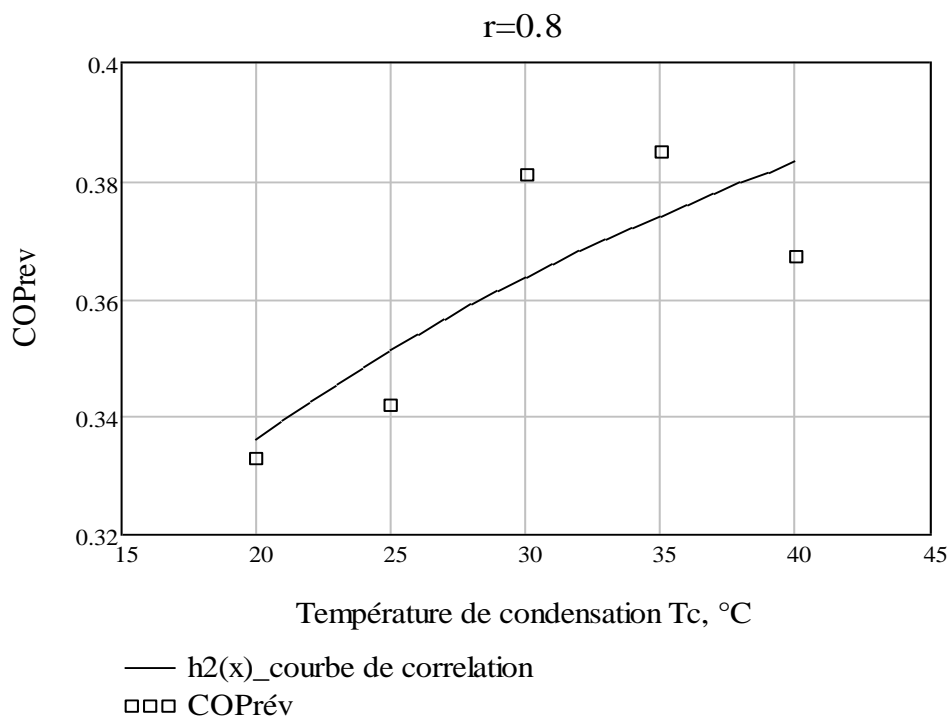
La température au niveau de la première phase de désorption-condensation (chauffage isobare)  $T_2$  (Fig.5.2) est située dans la plage (75-95) °C (Tab.5.2) ce qui peut être facilement obtenue par l'installation du capteur solaire. La Fig.5.9 représente l'effet de la température de panneau  $T_2$  sur le COP, on en déduit que lorsque la température du panneau croit près de 6% ceci affecte sur l'augmentation du COP.



**Fig.5.9 – Effet de la température du panneau T2 sur le COP**

### 5.8.6 Influence de la variation de la température de condensation $T_c$ sur le $COP_{\text{rév}}$

Le coefficient de performance réversible  $COP_{\text{rév}}$  du cycle idéal d'un transformateur de chaleur à adsorption est fonctionne par les températures  $T_3$ ,  $T_c$ ,  $T_e$  (équation 5.10). L'augmentation de  $T_c$  s'accompagne une augmentation des deux températures  $T_3$ ,  $T_e$ , ce qui implique que le  $COP_{\text{rév}}$  croit plus de 10%(Tab.5.2).

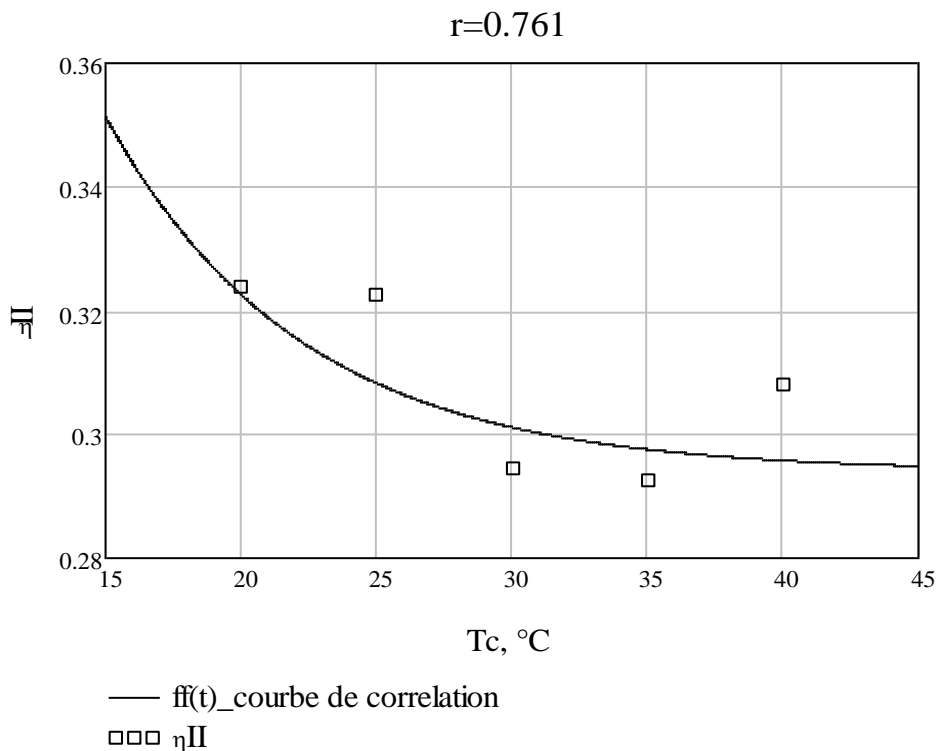


**Fig.5.10 –Influence de la variation de la température de condensation  $T_c$  sur le  $COP_{\text{rév}}$**

### 5.8.7 Effet de la température de condensation $T_c$ sur le rendement $\eta_{II}$

La variation du rendement selon la deuxième loi  $\eta_{II}$  en fonction de la température de condensation  $T_c$  est représentée sur la Fig.5.11. Où la croissance de  $T_c$  de 6.8% s'accompagne une diminution de  $\eta_{II}$  près de 5%.

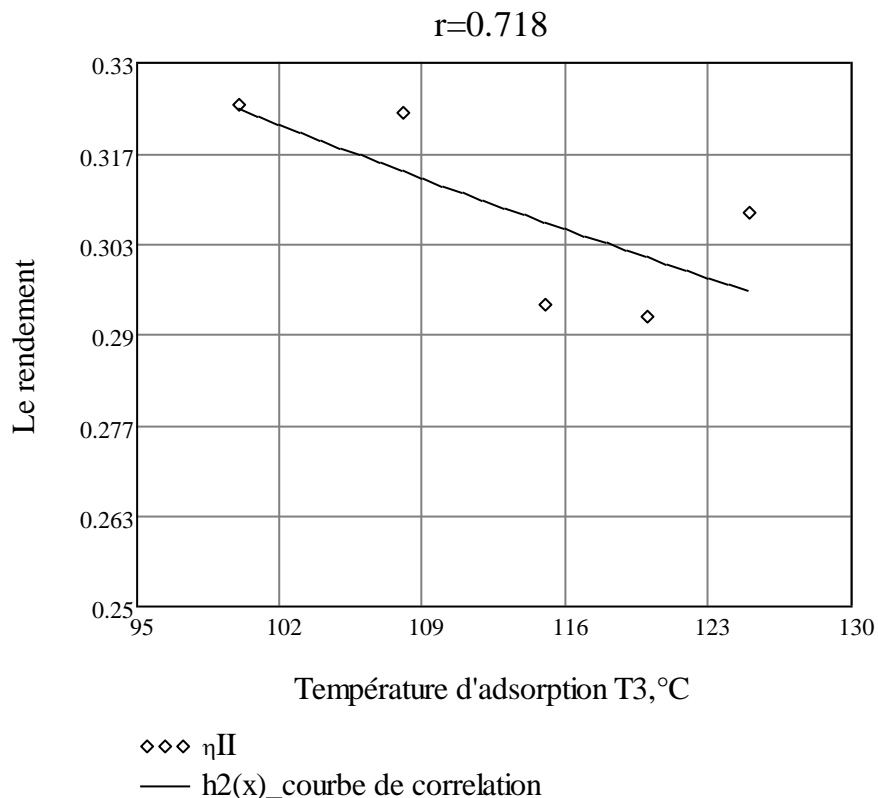
Le rendement  $\eta_{II}$  est le rapport entre le coefficient de performance COP et le coefficient de performance  $COP_{rev}$  (équation 5.9), cela signifie que la chute du rendement due à l'augmentation de  $COP_{rev}$ .



**Fig.5.11 — Effet de la température de condensation  $T_c$  sur le rendement  $\eta_{II}$**

### 5.8.8 Impact de la température d'adsorption $T_3$ sur le rendement $\eta_{II}$

L'impact de la température d'adsorption  $T_3$  sur le rendement selon la deuxième loi  $\eta_{II}$  est représenté sur la Fig.5.12. On en constate que lorsque  $T_3$  croit près de 6.7 %, le rendement  $\eta_{II}$  diminue.



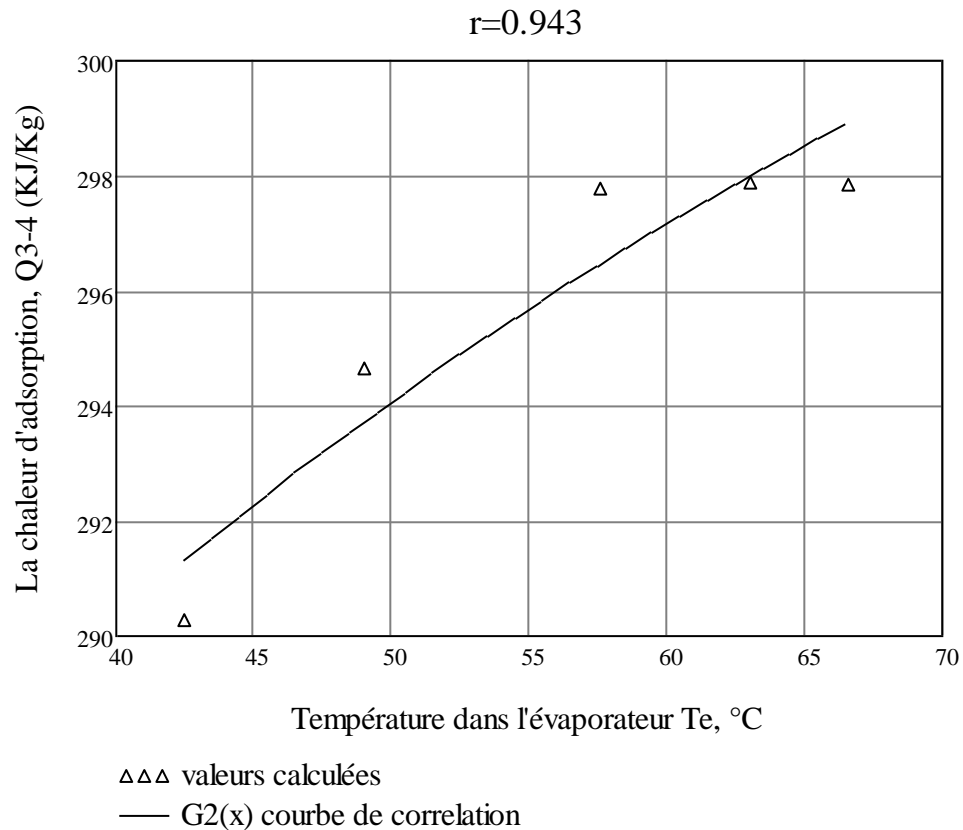
**Fig.5.12 — Impact de la température d'adsorption T3 sur le rendement  $\eta_{II}$**

### 5.8.9 Influence de la température au niveau l'évaporateur $T_e$ sur la chaleur $Q_{3-4}$

L'effet de la température au niveau de l'évaporateur sur la chaleur  $Q_{3-4}$  qui est produite dans la phase adsorption-évaporation (refroidissement isobare), est illustré sur la Fig.5.13.

L'augmentation de la température d'évaporation  $T_e$  entraîne un accroissement de la pression de saturation à cette température  $P_s(T_e)$ , donc la masse adsorbée augmente impliquant une augmentation de la chaleur d'adsorption  $Q_{3-4}$  (Tab.5.2).





**Fig.5.13— Influence de la température dans l'évaporateur  $T_e$  sur la chaleur  $Q_{3-4}$**

### Conclusion

L'étude de fonctionnement de la machine est abordée par une analyse thermodynamique classique des bilans énergétiques des quatre phases du cycle. En partant de la condition d'isostérité du cycle, des relations mathématiques entre les quatre points du cycle sont déduites, afin de déterminer les coefficients de performance et le rendement. Les résultats obtenus à partir de ce modèle ont montré que la performance de la machine traduite par le coefficient de performance thermique, dépend de plusieurs paramètres comme les températures de fonctionnement du cycle (température de condensation, d'évaporation, d'adsorption et de désorption).

# Conclusion générale

### **Conclusion générale**

Les transformateurs de chaleur à adsorption permettent de couvrir les besoins de la chaleur sur une large plage de température. Ils ont de nombreux avantages (capacités de stockage d'énergie pendant de longues périodes de temps, fiabilité, simplicité, et utilisation de diverses sources d'énergie,...etc.). Cependant, malgré leurs avantages, l'efficacité énergétique de ces machines est très faible. L'objectif de ce travail est tout d'abord l'étude d'un transformateur de chaleur à adsorption, ensuite l'analyse d'un cycle de base de Clapeyron associé à un AHT utilisant le couple (zéolithe 13X/H<sub>2</sub>O).

L'étude a permis de mettre en évidence les paramètres thermodynamiques qui ont une influence sur l'efficacité de la machine étudiée.

On constate que le COP croît de 4.8% lorsque la température  $T_c$  croît de 293 à 313 soit de 6.8%. Il faut noter que  $T_c$  correspond à la température du condenseur très proche de celle du milieu environnant, à partir duquel le transformateur épuise de la chaleur de bas potentiel. Le  $COP_{rév}$  croît plus de 10 %, raison pour laquelle le rendement selon la deuxième loi  $\eta_{II}$  chute près de 5%. La température de la source mise en valeur croît dans ce cas de 373 à 398 soit près de 6.7%. Il faut souligner que chaque fois que la température  $T_c$  prend une valeur, celle de moyenne potentiel qui est celle du panneau solaire ne soit pas inférieure à un seuil bien déterminé. Ceci dit que chaque fois ou il serait demandé d'atteindre une température bien déterminé d'adsorption, les températures du milieu environnant et du panneau solaire sont décisives.

**Perspective**

En perspective, il faudra penser à mener une étude comparative avec d'autres transformateurs de chaleur fonctionnant avec d'autres couples de travail. De même, il faut aussi penser à changer les plages des pressions et des concentrations et en déduire ce que ça pourra donner.

## Bibliographie

- [1] G. RESTUCCIA, G. CACCIOLA AND R. QUAGLIATA, 1988. IDENTIFICATION OF ZEOLITES FOR HEAT TRANSFORMER, CHEMICAL HEAT PUMP AND COOLING SYSTEMS, page 101.
- [2] A.S. ULKU, Adsorption in energy storage, 1989 by Kluwer, Academic Publishers, pp 487-507.
- [3] Luis Morales-Salinas, Luz Alicia Cárdenas-Jirón, Esteban González-Rodríguez. A simple physical model to estimate global solar radiation in the central zone of Chile, University of Chile, page 1, 2;
- [4] Arafa KADDOURI, 2015. Conception et réalisation d'un suiveur solaire à deux axes, Mémoire de Projet de fin d'étude Pour l'obtention du diplôme Ingénieur d'Etat en SYSTEMES ELECTRONIQUES & TELECOMMUNICATIONS, Faculté des Sciences et Techniques Fès Département Génie Electrique, page 19 ;
- [5] BOUCETTA Lakhdar, 2017. Estimation du rayonnement solaire à l'aide du modèle de l'Atlas Solaire de l'Algérie, Mémoire MASTER ACADEMIQUE, Université Kasdi Merbah OUARGLA, Spécialité : Physique Energétique, page 2 ;
- [6] Chapitre\_I\_Le\_gisement\_solaire\_I.1-Introduction\_L.  
<http://www.academia.edu/7510504/> Date de la dernière consultation du site:09/03/2018 ;
- [7] HADJ BELKACEMI Mohammed, 2011. Modélisation et Etude Expérimentation d'un Capteur Solaire non Vitré et Perforé. Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, Faculté des Sciences Energétique et Matériaux, page 13 ;
- [8] Dr. SALMI Mohamed., 2015. Polycopie de cours le gisement solaire, Université de M'sila, page 16,24 ;
- [9] BEN GUEHZA Mohammed Lakhdar, 2009. Impact de l'espace entre les deux vitrages sur le rendement d'un capteur solaire, mémoire de Magistère, Université De Kasdi Merbah OUARGLA, Faculté Des Sciences Et Des Sciences De L'ingénieur, Spécialité : Physique, Option : Energétique, page 28 ;
- [10] BENBOUZA CHAOUKI, 2014. Production et performance des capteurs hybrides (PV/T) à eau intégrés dans le bâtiment-cas de l'Algérie, mémoire de Magistère Université CONSTANTINE 1, Option : Thermique Du Bâtiment Et Réfrigération, page 6 ;
- [11] SAIGHI Ahmed ,2012. Étude d'un mini système hybride d'énergie renouvelable «solaire-biomasse» pour la production de l'électricité et de la chaleur. Mémoire de Magistère Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Sciences appliquées, page 19 ;
- [12] MISSOUM Mohammed, 2011. Contribution de l'énergie photovoltaïque dans la performance énergétique de l'habitat à haute qualité énergétique en Algérie, mémoire de Magistère Option : Energies Renouvelables, page 21 ;
- [13] BOULKAMH Mourad, 2008. Contribution à l'étude, la simulation et l'analyse des pompes a chaleur assistées par l'énergie solaire, présente en vue de l'obtention du diplôme de Magistère, Université MENTOURI CONSTANTINE, Option : thermique du bâtiment et réfrigération, page 14 ;
- [14] RAYONNEMENT GLOBAL ESTIME RECU PAR UNE SURFACE D'INCLINAISON QUELCONQUE,  
[http://thesis.univ-biskra.dz/1140/7/ANNEXE .pdf](http://thesis.univ-biskra.dz/1140/7/ANNEXE.pdf) , page 2 ;
- [15] CHIBA Younes, 2005. Étude de l'utilisation d'un bassin d'eau comme capteur solaire, mémoire de Magistère Université MENTOURI CONSTANTINE, Option : thermique du bâtiment et réfrigération, page 15 ;
- [16] Yves JANNOT, 2011. Thermique Solaire, page 9, 10 ;  
[www.thermique55.com/principal/thermiquesolaire.pdf](http://www.thermique55.com/principal/thermiquesolaire.pdf)
- [17] G. ROTTMAN, T. WOODS and V. GEORGE, Published by Springer 2005. The Solar Radiation and Climate Experiment(SORCE)-Mission Description and Early Results, University of Colorado, Boulder, CO, USA, , page 7 ;

- [18] REDDAH Takieddine, 2015. Etude et dimensionnement d'un système solaire combiné Application: Logement individuel type F3 à Batna, mémoire de Magistère, Option : Energétique, UNIVERSITE DE BATNA, page 26 ;
- [19] Abdelkarim BOURAS, 2007. Etude et conception d'un convertisseur solaire pour la production d'eau chaude sanitaire, mémoire de Master, université MENTOURI CONSTANTINE, Option : Photothermique, page 22 ;
- [20] M.SIDIYAKOUB Ahmed Amin, 2015. Conception et Modélisation d'un four solaire multifibres sphérique et cylindrique, UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES (URMER), UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD DE TLEMEN, Physique des Matériaux, page 10, 11 ;
- [21] SLAMA Fateh, 2011. Modélisation d'un système multi générateurs photovoltaïques interconnectés au réseau électrique, mémoire de Magistère, université Ferhat Abbas – Setif-Ufas (Algérie), Option : Réseaux Electriques, page 6 ;
- [22] BABAARBI Khalissa, BOUSSOUFI Cherifa, 2016. Etude comparative des deux convertisseurs énergétiques solaires, mémoire de Master, université Djilali BOUNAAMA KHEMIS-MILIANA, Spécialité : Génie mécanique, Option : Energétique, page 33 ;
- [23] BENKHELIFA Abdelaziz. , 2012. Modélisation et expérimentation d'un capteur solaire plan à eau Influence de l'intensité de l'éclairement solaire et de l'inclinaison du capteur solaire sur le rendement du capteur, mémoire de Master, université Kasdi Merbah Ouargla, Spécialité : Génie des procédés, Option : Génie chimique, page 10,11 ;
- [24] FATMI HAKIM., 2012. Système hybride thermique photovoltaïque pour la production de l'eau distillée, Option : Photo thermique, mémoire de Magistère, université MENTOURI-CONSTANTINE, page 16,17
- [25] BAIT Omar ., 2014. Étude énergétique d'un distillateur solaire multi-étages, université DE BATNA, mémoire de Magistère en mécanique, Option : Énergétique, page 17 ;
- [26] Mme Samira MOUHOUS-CHAOUCHI ., 2012. Etude statistique du rayonnement solaire sur un plan incliné, mémoire de Magistère, université Abou Bekr Belkaid, Spécialité : Energies Renouvelables, Option : Photothermique, page 31,32 ;
- [27] Aghilas BRAHIMI., 2016. Etude de performances d'un capteur solaire plan à eau, Spécialité : Mécanique et Energétique, mémoire de Master, université de LORRAINE, page 41 ;
- [28] BOUHIREF Fatiha. , 2004. Commande et contrôle d'une installation solaire thermique, Option : Automatisation des procédés industriels et Traitement de Signal, mémoire de Magistère, université M'hamed Bougara Boumedés, page 8 ;
- [29] Rebahi Karima., 2006. Caractérisation des transferts de chaleur dans les matériaux de construction .Mise en marche d'un banc expérimental, mémoire de Magistère en Génie Climatique, université Mentouri Constantine, page 6 ;
- [30] SAADI Souad., 2010. Effet des paramètres opérationnels sur les performances d'un capteur solaire plan, mémoire de Magistère, Spécialité : Energies renouvelables, université MENTOURI DE CONSTANTINE, page 21 ;
- [31] CHAPITRE I : Gisement solaire ., 2012, page 30,  
[http://dspace.univ\\_tlemcen.dz/bitstream/112/6837/1/Analyse-des-pertes-thermiques.pdf](http://dspace.univ_tlemcen.dz/bitstream/112/6837/1/Analyse-des-pertes-thermiques.pdf). Date de la dernière consultation de site : 09/03/2018 ;
- [32] <http://s3.e-monsite.com/2011/02/26/18575654le-chauffe-eau-solaire-pdf>. Date de la dernière consultation de site : 08/03/2018 ;
- [33] Amraoui Mohammed Amine, 2012. Etude numérique d'un capteur solaire plan à air Influence de la forme de la rugosité, mémoire de Magistère, Option : Machines Thermiques, page 37, 39, 40 ;

- [34] Ferdjani Ahmed Taha, 2013. Développement d'un logiciel de simulation des performances thermiques des capteurs solaires plans, mémoire de Magistère, Spécialité : Génie mécanique, Option : systèmes thermiques et maîtrise d'énergie, université Mohamed Khider – Biskra, page 29 ;
- [35] Bouhediba Malika, 2012. Simulation thermique d'une maison solaire pour la Production d'eau chaude sanitaire (ECS), Projet de fin d'études En vue de l'obtention du diplôme de Master, Filière: Génie Mécanique, Spécialité: Simulation Mécanique et Energétique, université Hassiba Benbouali de Chlef, page 9 ;
- [36] Kalla Fayçal, 2014. Conversion thermodynamique de l'énergie solaire: Etude et modélisation d'un capteur solaire, mémoire de Magistère, Spécialité : Mécanique, Option : Energétique, université De BATNA, page 23 ;
- [37] Howard Brenner (Eds.), Adsorption Calculations and Modelling, page 1;
- [38] GUESMIA Souad., 2015. L'ADSORPTION DES COLORANTS (BLEU DE METHYLENE ET CHROME III) SUR LA BENTONITE, mémoire de Master, Option : Génie Chimique, université Mohamed Khider – Biskra, page 4 ;
- [39] FILALI Naima., 2015. Utilisation Des Composés Naturels (PHOSPHATE) Dans Les Procédés De Dépollution Des Eaux Contaminées Par Les Métaux Lourds, Thèse Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat 3ème cycle en chimie, Option : Chimie analytique et environnement, université BADJI MOKHTAR–ANNABA, page 9 ;
- [40] BENDOUB MAHFOUD, NEDJAI ROCHDI., 2016. Etude de la performance d'une machine frigorifique à adsorption alimentée par l'énergie solaire, mémoire de Master, Spécialité : Génie Mécanique, Option Energétique, université KASDI MERBAH OUARGLA, page 5 ;
- [41] RUZHU WANG, LIWEI WANG, JINGYI WU., Published 2014 by John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd. Adsorption Refrigeration Technology: Theory and Application, first edition, page 2;
- [42] Vorgelegt von Dirk Schawe aus Bad Cannstatt, 2001. Theoretical and Experimental Investigations of an Adsorption Heat Pump with Heat Transfer between two Adsorbers, page 15;
- [43] RASMAL Hadjer Nahla , KERMANE Zahia., 2015. Etude de l'élimination du rouge neutre en milieu aqueux par adsorption sur la bentonite, mémoire de Licence, Option: Chimie Minérale, université Dr. Moulay Tahar SAIDA-, page 23 ;
- [44] Nora SEDIRA., 2013. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, MAGISTER En chimie physique et analytique, Option : Environnement et traitement des eaux, université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, page 45 ;
- [45] Mustapha DJEBBAR., 2014. Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants, DOCTORAT EN SCIENCE, Option : Chimie des Matériaux, Université d'Oran, page 16 ;
- [46] Ziani Hanane, Ouazzani Fatima Zohra., 2016. Etude de l'adsorption du Cuivre (II) sur les argiles de Maghnia et de Saida, mémoire de Master, Spécialité: Chimie, Option : Chimie Inorganique et Environnement, université Dr Moulay Tahar de SAIDA, page 18 ;
- [47] MEBARKI Billal., 2017. Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire, Doctorat en Sciences en Génie Climatique, Option : Génie Climatique, UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1, page 51 ;
- [48] Şefika Çağla SAYILGAN., 2013. DETERMINATION OF CHARACTERISTICS OF ADSORBENT FOR ADSORPTION HEAT PUMPS, MASTER OF SCIENCE in Energy Engineering, İzmir Institute of Technology, page 24;
- [49] Marie DUQUESNE., 2013. RÉOLUTION ET RÉDUCTION D'UN MODÈLE NON-LINÉAIRE DE STOCKAGE D'ÉNERGIE PAR ADSORPTION SUR DES ZÉOLITHES, pour obtenir le grade de Docteur, spécialité : Mécanique & Ingénierie, L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX, page 35 ;

- [50] W. J. Thomas, Barry Crittenden, Publisher: Elsevier Science & Technology Books., April 1998. Adsorption Technology and Design, page 33;
- [51] DOUGLAS M. RUTHVEN., 1984 by John Wiley et Sons, Inc. Principales of adsorption and adsorption processes, university of New Brunswick, Fredericton, page 48;
- [52] Samir KENOUCHE., 2016. Physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène Cours et applications, page 61, <http://sites.univ-biskra.dz/kenouche> , Date de la dernière consultation de site : 12/03/2018 ;
- [53] BELKACEMI Zoubir., 2007. MODELISATION ET ETUDE DE LA FAISABILITE D'UN REFRIGERATEUR SOLAIRE A ADSORPTION, MAGISTÈRE EN GENIE MECANIQUE, Option : Energétique, université de BATNA, page 23,24 ;
- [54] BOULKRAH Hafida., 2008. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, mémoire de Magistère, Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur, page 53 ;
- [55] ERROUGANI Abdelmousshel., 2007. Fabrication et expérimentation d'un réfrigérateur solaire a adsorption utilisant le couple charbon actif- méthanol dans le site de rabat, thèse de doctorat d'état, Spécialité : énergétique, université MOHAMMED V – AGDAL, page 22 ;
- [56] Hamza MOUSSA BENABDELLAH., 2011. Etude expérimentale de production frigorifique par adsorption solide : Application à la conception d'une Plateforme de Trigénération à partir de Biomasse en Milieu Rural, mémoire de Magistère, option : Management des Projets Energétiques, université M'hamed Bougara, Boumerdes, page 23 ;
- [57] AS Ülkü, M Mobedi., 1989. Energy Storage Systems, Springer, page 491;
- [58] Nicolas BRODU, 2012. Etude d'in procédé d'ozonation avancée sur zéolithe pour le traitement d'effluents organiques gazeux, thèse de Doctorat, université de Toulouse, page 18,19 ;
- [59] Lakhache Sofiane, 2017. Adsorption de Blue Méthylene sur des argiles brute et sodée, mémoire de Master En Chimie Inorganique & l'Environnement, université Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA, page 54 ;
- [60] KUHN Philippe., 2011. Zéolite et chimie organique : Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes, thèse de Doctorat, université de Strasbourg, page 3 ;
- [61] BOUDIA Abdelkader, 2009. Synthèse et caractérisation des zéolithes à large pores (Zéolithes Y et beta), mémoire de Magister, option : chimie des matériaux, université d'Oran, page 2 ;
- [62] MOUTON - CHAZEL, 1994. Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide - gaz par l'étude du phénomène de polarisation, thèse de Doctorat, Montpellier-2 Univ, page 48,49 ;
- [63] Michel Guisnet, Jean-Pierre Gilson., Zeolites for Cleaner Technologies, Published by Imperial College Press, page 3;
- [64] CAROLYNE BOURASSA, 2000. Étude de l'influence de la technologie des microparticules avec les zéolithes sur le traitement d'une eau usée de, mémoire présenté à université du QUÉBEC à Trois-Rivières comme exigence partielle de la maîtrise en sciences de l'environnement, page 22 ;
- [65] Michel Guisnet et, Fernando Ramôa Ribeiro, EDP SCIENCES 2006. Les Zéolithes un nanomonde au service de la catalyse, page 5,6 ;
- [66] H.van Bekkum, E.M.Flanigen, J.C.Jansen, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., 1991. Studies in Surface Science and Catalysis: Introduction to zéolite science and practice, 1st Edition, page 19;
- [67] MOTOYUKI SUZUKI, published by KODANSHA and ELSEVIER 1990. Adsorption Engineering , page 17,20 ;
- [68] Flor R. Siperstein Alan L. Myers and Raymond J. Gorte, 2000. Thermodynamic excess functions for mixture adsorption on zéolithes, page 8,9 ;



- [69] BENREDOUANE Anissa Dalila, 2012. Etude de l'activité pouzzolanique de la zéolithe X synthétisée à partir d'aluminosilicates naturels, Mémoire pour l'obtention du diplôme de MAGISTER, université des sciences et de la Technologie D'ORAN –Mohamed BOUDIAF, page 11,12 ;
- [70] Vânia SANTOS, 2008. Caractérisation et modification de l'acidité résiduelle de zéolithes cationiques, Thèse Pour l'obtention du Grade de Docteur de l'université de Poitiers, page 21 ;
- [71] BENAIS Née HAMIDI Fatiha, Synthèse de matériaux mesoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithes. application en catalyse d'oxydation, Thèse pour l'obtention du grade de Docteur en chimie, page 10 ;
- [72] <http://www.zeolitestore.com/les-zeolithes>, date de la dernière consultation de site 15/03/2018 ;
- [73] [http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM3100/v06/undervisningsmateriale/kjm3100\\_microporous\\_e.pdf](http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM3100/v06/undervisningsmateriale/kjm3100_microporous_e.pdf), date de la dernière consultation de site 02/02/2018 ;
- [74] BOUKOUSSA BOUHADJAR, Synthèse de matériaux composites zéolithes/MCM-48 application dans la réaction de benzylation de l'anisole, mémoire de MAGISTER, Option : Chimie des matériaux, page 10,14 ;
- [75] MEKKI DAOUADJI Charifa, 2013. Elaboration et caractérisation des zéolithes de types X et LSX et étude de leurs applications dans l'environnement, mémoire de MAGISTER, option : chimie, université d'ORAN Mohamed Boudiaf, page 38 ;
- [76] Meridja dahia, Généralités sur l'adsorption, [http://www.academia.edu/5495084/Chap\\_II\\_adsorption](http://www.academia.edu/5495084/Chap_II_adsorption) date de la dernière consultation de site 14/03/2018 ;
- [77] MEKKI AMEL, 2014. Elaboration, caractérisation physicochimiques et applications catalytiques des mordenites dopées au cuivre et au fer, mémoire de Magister, Option : Physicochimie des oxydes : élaboration et application, université d'ORAN Mohamed Boudiaf, page 7,31 ;
- [78] Bogdan HARBUZARU, 2003. Preparation de structurants organiques et leur engagement en synthese hydrothermale de zeolithes, thèse de doctorat, Discipline : Chimie, université de HAUTE ALSACE, page 28,29 ;
- [79] Gauthier WINÉ, 2004. Synthèse de zéolithe BETA sur du  $\beta$ -SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts, thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur en Chimie, L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG, page 5,6 ;
- [80] BENMAAMAR Hanane et HAMMICHE Siham, 2017. Elaboration et caractérisation d'un masque purifiant à base de la zéolite, mémoire de Master, Spécialité : Science et Technologie du Médicament, université A.MIRA-BEJAIA, page 17,19, 20 ;
- [81] KHERRIS Sahraoui, ZEBBAR Djallel, AZIZI Aicha, BENADI Noura et AYAD Laila, Exergetic analysis of a solar absorption heat transformer ;
- [82] Xu Shiming, Liu Yanli, Zhang Lisong., 2001. Performance research of self regenerated absorption heat transformer cycle using TFE-NMP as working fluids, Int J Refrigeration 24, pp.510-518.
- [83] CHEKIROU WASSILA., 2008. ETUDE et analyse d'une machine frigorifique solaire à adsorption, Thèse Présentée pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en SCIENCES EN PHYSIQUE, Université MENTOURI – CONSTANTINE;
- [84] W. Rivera<sup>1</sup>, R.J. Romero<sup>1</sup>, M.J. Cardoso, J. Aguilon, and R. Best.,2002. Theoretical and experimental comparison of the performance of a single-stage heat transformer operating with water/lithium bromide and water/Carrol, Int. J. Energy Res.pp.747–762;
- [85] R.J. Romero,Sotsil Silva – Sotelo , J. Cerezo., First Double Stage Heat Transformer (Dsht) In Latinamerica;
- [86] G. Restuccia. G. Cacciola and R. Quagliata. , 1988. Identification of zeolites for heat transformer, chemical heat pump and cooling systems, International Journal of energy research, vol. 12, pp.101-111;

- [87] ISHWAR Chandra and V. S. Patwardhana., 1990. Theoretical studies on adsorption heat transformer using zéolite-water vapour pair, Heat Recovery Systems & CHP Vol. 10, No. 5/6, pp. 527-537;
- [88] Halima Noubli, 2010. Développement d'un nouveau thermo-Transformateur à absorption Démixtion : Optimisation Conjointe du cycle et du mélange de travail, thèse de Doctorat INPL, Nancy France,
- [89] <http://www.ces.mines-paristech.fr/Themes-de-recherche/Efficacite-energetique-des-procedes-industriels/Technologies-generiques-pour-l-efficacite-energetique/>, date de la dernière consultation de site : 28/04/2018 ;
- [90] VAREDIA., 2015. Technologies de récupération de chaleur, <https://es.scribd.com/document/373841275/11-1-Varedia-Livret-Technologies>, date de la dernière consultation de site : 14/03/2018 ;
- [91] LAKROUNE Abdelghani., 2008. Nouveaux mélanges frigorigènes pour les pompes à chaleur, Mémoire de magister en génie- climatique, Université MENTOURI –CONSTANTINE, page 19,20 ;
- [92] AMZIANE Mohamed Amziane., 2014. Etude comparative entre les systèmes de climatisation classiques et solaires application a la climatisation d'un immeuble, thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, page 23 ;
- [93] I.S. Glaznev, D.S. Ovoshchnikov, Yu.I. Aristov ., 2009. Kinetics of water adsorption/desorption under isobaric stages of adsorption heat transformers: The effect of isobar shape, International Journal of Heat and Mass Transfer 52, pp. 1774–1777;
- [94] Rivera W, Best R, Cardoso M.J, Romero R.J., 2015. A Review of Absorption Heat Transformers, page 20;
- [95] Fiche explicative détaillée #2 Machines frigorifiques à sorption [https://www.solairecollectif.fr/photo/img/Froid%20solaire/Fiches%20techniques%20composants/02\\_Machines\\_frigorifiques\\_sorption.pdf](https://www.solairecollectif.fr/photo/img/Froid%20solaire/Fiches%20techniques%20composants/02_Machines_frigorifiques_sorption.pdf), date de la dernière consultation de site : 12/04/2018 ;
- [96] AS Ülkü, M Mobedi, 1989. Zéolites in heat recovery, Elsevier Science, pp 511-518;
- [97] Andrea Frazzica, Alessio Sapienza, Angelo Freni., 2014. Novel experimental methodology for the characterization of thermodynamic performance of advanced working pairs for adsorptive heat transformers, Applied Thermal Engineering 72, pp 229e236;
- [98] Mouad DINY., 1996. Etude du fonctionnement d'une machine frigorifique a adsorption modelisation des transferts de chaleur et de masse et optimisation du fonctionnement de la machine, thèse de doctorat, NANCY 1, page 22, 23 ;
- [99] Djallel ZEBBAR, Sahraoui KHERRIS, Souhila ZEBBAR, Kouider MOSTEFA., 2018. Étude et analyse thermodynamiques d'un nouveau cycle de transformateur de chaleur à adsorption solide-gaz ;
- [100] Djallel ZEBBAR, Sahraoui Kherris , Souhila Zebbar, Kouider Mostefa., 2012. Thermodynamic optimization of an absorption heat transformer, international journal of refrigeration 35, pp.1393-1401;



**The 5<sup>th</sup> International Congress On Thermal Sciences AMT'2018**  
**18-19 April**  
**ENSA-Safi Morocco**

## **PARTICIPATION CERTIFICATE**

The organizing committee of AMT'2018 hereby certify that the following paper has been presented at 5<sup>th</sup> International Congress On Thermal Sciences:

**Paper ID : 45**

**Title : ÉTUDE ET ANALYSE THERMODYNAMIQUES D'UN NOUVEAU CYCLE DE TRANSFORMATEUR DE CHALEUR À ADSORPTION SOLIDE-GAZ**

**Presenter : Ms/Mr Djallel Zebbar**

**Co-Authors : Samra Chikh  
Souhila Zebbar  
Asmae Guelib**

**Sahraoui Kherris  
Kouider Mostefa  
Nadia Kaddouri**

**Communication : Poster**

**On behalf of AMT'2018 organizers**





Djallel ZEBBAR <sup>1</sup>  
 Samra CHIKH <sup>2</sup>  
 Sahraoui KHERRIS <sup>1</sup>  
 Souhila ZEBBAR <sup>1,2</sup>  
 Kouider MOSTEFA <sup>1</sup>  
 Nadia Kaddouri <sup>1</sup>  
 Asma Guelib <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre universitaire El-Wancharissi, Tissemsilt, Algérie

<sup>2</sup> Université Djilali Liabes, Sidi Bellabes, Algérie

\* djallel.zebbar@gmail.com

## ÉTUDE ET ANALYSE THERMODYNAMIQUES D'UN NOUVEAU CYCLE DE TRANSFORMATEUR DE CHALEUR À ADSORPTION SOLIDE-GAZ

**Résumé :** Le présent travail est consacré à l'analyse thermodynamique d'un cycle de transformateur de chaleur à adsorption solide-gaz. Le couple de travail choisi est le zéolite-eau. Dans une première phase le fonctionnement d'un nouveau cycle hypothétique est exposé. Suivi par l'établissement du bilan d'énergie et la déduction du coefficient de performance du cycle. Ce cycle s'est avéré très prometteur en termes d'efficacité énergétique et affiche un COP égal à 0,583.

**Mots clés :** transformateur de chaleur, température, cycle, adsorption, zéolite

### 1. Introduction

La revalorisation des différentes sources d'énergie de bas potentiel reste un moyen coûteux et non attractif pour les énergéticiens du moins pour le moment. Cette situation risque de s'empirer de plus en plus avec la chute du prix du baril de pétrole. Néanmoins, la mise en œuvre de nouveaux cycles pour la revalorisation de la chaleur reste d'actualité. Dans ce contexte, les nouveaux cycles hypothétiques élaborés doivent être analysés et discutés. Tout d'abord, pourquoi le cycle est "hypothétique" ? Hypothétique est lié au fait que le cycle proposé n'est pas encore expérimenté et relève toujours de la phase des études théoriques. Cette dernière est très importante du moment où elle permet de mettre en évidence tout l'aspect théorique du nouveau cycle du moins l'aspect thermodynamique et d'une façon globale le fonctionnement du cycle théorique.

La mise en valeur des flux de chaleur secondaire dans le domaine de l'industrie agroalimentaire, textile, de l'industrie du papier et d'autres industries chimiques est très en avance. Les températures des flux de chaleur disponibles dans les domaines suscités varient de 100 à 300°C. Les technologies mises en œuvre pour la mise en valeur de ces flux sont celles des transformateurs de chaleur à sorption. Un nombre important de travaux de recherche a été consacré au transformateur de chaleur et au stockage par sorption parmi les plus récents on ne peut pas citer les travaux de Cabeza et al. [1] Brucner et al. [2], Frazzica et al. [3 et 4], Glaznev et al. [5], Schaefer et al. [6], Yan et al. [7], Ramji et al. [8], Yuriy I. Aristov [9], Zebbar et al. [10, 11 et 12], Kherris et al. [13] et Critoph [14 et 15].

Il y a lieu de préciser que Cabeza et al. [1] ont passé en revue plus de 375 références bibliographiques toutes dédiées aux technologies et matériaux d'adsorption. De même, Frazzica et al. [3] ont présenté un nouveau protocole expérimental pour l'évaluation et la comparaison des performances thermodynamiques des couples de travail déjà commercialisés ou encore en cours d'étude utilisés dans les pompes à chaleur à adsorption. Plus encore, dans un autre travail Frazzica et al. [4] ont mis en évidence les critères de sélection des couples de travail convenables pour

les applications domestiques de stockage de chaleur compte tenu de la température de désorption située dans la plage de 80-120°C. Aristov et al. [9] ont exposé les principes de création de base de données d'adsorbants pouvant être utilisés dans la thermo transformation. Enfin, l'aspect théorique de l'adsorption, des cycles d'adsorption pour la réfrigération comme pour le chauffage et le choix des couples de travail sont très bien exposés par Critoph R.E. dans la référence [14].

Dans les applications solaires de transformation de chaleur zéolite-eau, la mise en contact de la vapeur d'eau chauffée à partir d'une source de bas et moyen potentiels (collecteur) génère une chaleur dite d'adsorption qui fait croître la température du lit de zéolite jusqu'à une température plus élevée appelée température d'adsorption  $T_a$ . La chaleur d'adsorption récupérée du lit peut être utilisée dans des applications nécessitant un plus haut potentiel.

### 2 Description du nouveau cycle

Le cycle proposé est représenté sur le diagramme  $(\ln P, -1/T)$  de la fig.1. Au point 5 le lit de l'absorbant (zéolite) est mis en communication avec le condenseur. Ce dernier est maintenu à la pression  $P_L$  et à la température de  $T_C$  égale à la température  $T_0$  étant refroidi par un flux d'eau de refroidissement. Du moment où la pression de la vapeur absorbée par le lit est supérieure à la pression  $P_L$  régnant dans le condenseur, la désorption de la vapeur d'eau du lit prend lieu tout au long de la ligne 5-6 ramenant la température du lit à  $T_6 = T_1 = T_C$ .

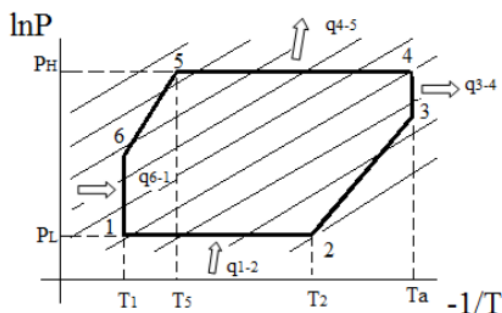
Au cours de cette phase la désorption est alimentée par la chaleur latente du lit. Il est évident que la mise en communication du lit avec le condenseur a pour conséquence la diminution de la concentration de la vapeur dans le lit de  $X_5$  à  $X_6$ .

La désorption isotherme à  $T_1 = T_C$  continue le long de la ligne 6-1. Dans ce cas la chaleur de désorption est suppléée par la source de moyen potentiel ( $T_m$ ).

Ainsi, la phase de désorption se termine au point 1, où la pression de vapeur dans le lit soit égale à la pression de condensation  $P_C = P_L$ . Le chauffage du lit continu moyennant la source de moyen potentiel à la pression constante  $P_L$  la désorption continue jusqu'au point 2. La vapeur désorbée est condensée dans le condenseur. Le condensat est envoyé par

une pompe du réservoir intermédiaire vers l'évaporateur. La désorption est suivie par la phase d'adsorption à partir du point 2.

Dans ce cas le lit de zéolite est communiqué avec l'évaporateur maintenu à la température  $T_m$  moyennant un flux de chaleur de moyen potentiel.



**Figure 1 :** Représentation du cycle thermodynamique du nouveau transformateur de chaleur à adsorption.

Au point 2 la pression de vapeur de l'eau dans le lit est inférieure à la pression d'évaporation  $P_H$  (qui correspond à la température  $T_{ev}=T_m$  de l'évaporateur) l'adsorption de la vapeur d'eau prend lieu dans le lit suivant la ligne 2-3 ce qui induit une augmentation de la température jusqu'à  $T_3=Ta$ . Au même terme, la concentration de l'eau dans le lit de zéolite se voit croître quelque peu de  $X_2$  à  $X_3$ . À partir du point 3 le lit est maintenu à la température  $Ta$  par reconduction de chaleur. L'adsorption isotherme de la vapeur émanant de l'évaporateur continue jusqu'au point 4. D'avantage de vapeur d'eau est adsorbée à pression constante  $P_H$  tout en reconduisant du lit de zéolite la chaleur d'adsorption. La phase d'adsorption se termine au point 5. La concentration de l'adsorbat augmente de  $X_4$  jusqu'à  $X_5$ . Arrivé au point 5 le cycle recommence à nouveau.

### 3. Évaluation du COP du nouveau cycle

Le rendement ou le coefficient de performance du cycle est calculé comme étant le rapport entre la chaleur utile et la chaleur dépensée, soit :

$$COP = \frac{q_{3-4} + q_{4-5}}{q_{6-1} + q_{1-2} + q_{ev} + w_p} \quad (1)$$

Où :

$q_{1-2}$  et  $q_{4-5}$  sont les chaleurs de désorption et d'adsorption isobares consécutivement calculées conformément à Critoph [15] par les expressions suivantes, en, kJ/(kg zéolite) :

$$q_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} (c_z + x \cdot c_w) dT + \int_{X_1}^{X_2} q_{st} dx \quad (2)$$

$$q_{4-5} = \int_{T_4}^{T_5} (c_z + x \cdot c_w) dT + \int_{X_4}^{X_5} q_{st} dx \quad (3)$$

$c_z$  est la capacité thermique du lit de zéolite en kJ/(kg K) ;

$c_w$  est la capacité thermique de la vapeur d'eau en kJ/(kg K), calculée à partir de l'expression suivante rapporté dans [16] :

$$c_w = (a + bT + cT^2 + dT^3) / M_{H_2O} \quad (4)$$

avec :

$a=32,24$  ;  $b=0,1923 \cdot 10^{-2}$  ;  $c=1,055 \cdot 10^{-5}$  ;  $d = -3,595 \cdot 10^{-9}$  et la masse molaire de l'eau  $M_{H_2O} = 18 \text{ kg/kmole}$  ;

$X_1, X_2, X_4$  et  $X_5$  sont les teneurs en eau adoptées égales à  $X_1=X_5=0,22$  et  $X_2=X_4=0,18$  ;

$q_{ev}$  est la chaleur dispensée dans l'évaporateur. Elle est égale à l'enthalpie d'évaporation de l'eau  $h_{fg}$  à la pression  $P_e$  en kJ / (kg  $H_2O$ ), bien évidemment rapportée à la quantité de zéolite dans le cycle ( $X_2 - X_1$ ) kg  $H_2O$ /(kg zéolite), soit :

$$q_{ev} = q_{fg} (X_2 - X_1) \quad (5)$$

Le travail de la pompe pour la pressurisation de la machine est calculé en kJ/(kg  $H_2O$ ) à partir de l'expression suivante :

$$w_p = v_f (P_H - P_L) \quad (6)$$

Cette dernière doit être rapportée au kg de zéolite soit :

$$w_p = v_f (P_e - P_c) (X_2 - X_1), \text{ kJ/(kg zéolite)} \quad (7)$$

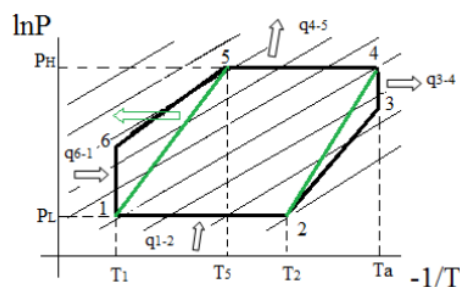
Les chaleurs isothermes  $q_{6-1}$  et  $q_{3-4}$  sont inconnues. Elles pourront être déterminées une fois les concentrations  $X_3$  et  $X_6$  déterminées. Elles peuvent être exprimées comme :

$$q_{6-1} = \int_{X_6}^{X_1} q_{st} dX \quad (8)$$

$$q_{3-4} = \int_{X_3}^{X_4} q_{st} dX \quad (9)$$

Les positions des points 6 et 3 du cycle sur le diagramme ( $\ln P, -1/T$ ) sont fonction des capacités calorifiques du lit et de la vapeur, c'est-à-dire de la chaleur accumulée en 5.

Un autre constat important peut être tiré en relation avec la conduite en pratique de ces évolutions isothermes. Ces dernières sont difficilement réalisables. Dans ce contexte en éliminant des deux évolutions susmentionnées, on en retrouve le cycle représenté sur la fig.2 (1245) composé des évolutions suivantes : 1-2 désorption accompagnée de chauffage isobare, 2-4 adsorption, 4-5 adsorption accompagnée de refroidissement isobare, 5-1 désorption accompagnée de refroidissement.



**Figure 2 :** Représentation du nouveau cycle thermodynamique du thermo transformateur à adsorption après élimination des évolutions isothermes.

Dans ce cas le COP du cycle est calculé à partir de l'expression suivante :

$$COP = \frac{q_{4-5}}{q_{1-2} + q_{ev} + w_p} \quad (10)$$

Le rendement a été calculé pour le cycle dans les conditions suivantes:

$P_H=27$  kPa,  $P_L=7.385$  kPa,  $T_1=77^\circ\text{C}$ ,  $T_2=128^\circ\text{C}$ ,  $T_4=167^\circ\text{C}$ ,  $T_5=108^\circ\text{C}$ .

La valeur du COP retrouvée est égale à 0,583. Cette valeur est proche de celle calculée par Restuccia et al. [17] égale à 0,546.

Il serait important de noter que pour le deuxième cycle, il faut déterminer les positions des deux points 1 et 3 sur le diagramme qui ne sont pas forcément celles du premier cycle. Les nouvelles positions dépendent en grande partie des capacités thermiques de l'adsorbant et l'adsorbat en 1 et 3.

#### 4. Conclusion

Le nouveau cycle hypothétique proposé est très prometteur en termes d'efficacité énergétique. Il pourra servir de maillon intermédiaire dans une cascade de transformateurs de chaleur [11] pour la revalorisation de chaleur et la production de micro puissance dans les zones rurales et les agglomérations de moins de 200 habitations pour la mise en valeur des puits de chaleur y compris solaires de température allant de 80 à 120 °C.

#### Références

- [1] L.F. CABEZA, A. SOLE, C. BARRENECHE. Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage, *Renewable Energy* xxx pp.1-37, 2016.
- [2] S. BRÜCKNER, S. LIU, L. MIRO, M. RADSPIELER, L.F. CABEZA, E. LÄVEMANN, Industrial waste heat recovery technologies: An economic analysis of heat transformation technologies, *Applied Energy*, No 151, pp.157–167, 2015.
- [3] A. FRAZZICA, A. SAPIENZA, A. FRENI, Novel experimental methodology for the characterization of thermodynamic performance of advanced working pairs for adsorptive heat transformers, *Applied Thermal Engineering* Vol. 72, No 2 pp. 229-236, 2014.
- [4] A. FRAZZICA, A. FRENI, Adsorbent working pairs for solar thermal energy storage in buildings, *Renewable Energy*, Vol.110, pp.87-94, 2017.
- [5] I.S. GLAZNEV, D.S. OVOSHCHNIKOV, Y. I. ARISTOV, Kinetics of water adsorption/desorption under isobaric stages of adsorption heat transformers: The effect of isobar shape *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 52, No 7-8 pp.1774–1777, 2009.
- [6] M. SCHAEFER, A. THESS, One-dimensional model of a closed low-pressure adsorber for thermal energy storage, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 117, pp.571–583, 2018.
- [7] T. YAN, R.Z. WANG, T.X. LI, L.W. WANG, I. T. FRED, A review of promising candidate reactions for chemical heat storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 43, pp.13–31, 2015.
- [8] H. R. RAMJI, S. L. LEO, I. A. W. TAN, M. O. ABDULLAH, Comparative study of three different adsorbent adsorbate working pairs for a waste heat driven adsorption air conditioning system based on simulation, *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences* Vol.18, No 2, pp.109-121, 2014.
- [9] Y. I. ARISTOV, Adsorptive transformation of heat: Principles of construction of adsorbents database, *Applied Thermal Engineering*, Vol.42, pp.18-24, 2012.
- [10] Dj. ZEBBAR, S. KHERRIS, K. MOSTEFA, T. TRARI, Insight into heat upgrading process. Mathematical modeling of an absorption heat transformer, 8th International Seminar On Systems Mathematical And Physical Modeling, Book of Proceeding, Voronezh, T.3, pp.117-124, 2012.
- [11] Dj. ZEBBAR, S. KHERRIS, S. ZEBBAR, Mathematical simulation of two-stage heat transformer, 11th International Seminar On Systems Mathematical And Physical Modeling, Book of Proceeding, Voronezh, T.1, pp.96-106, 2014.
- [12] Dj. ZEBBAR, S. KHERRIS, S.CHEIKH, Etude et analyse d'une installation énergétique renfermant un transformateur de chaleur pour la production de micro puissance. Colloque International « Caractérisation et Modélisation des Matériaux et Structures » CMMS14, 12 - 13 novembre, Tizi Ouzou, Recueil des résumés, p. 53, 2014.
- [13] S. KHERRIS, D. ZEBBAR, K. MOSTEFA, Exergetic analysis of a solar absorption heat transformer, 1<sup>er</sup> Colloque International sur les Hydrocarbures, Energies et Environnement (HCEE), 23 et 24 Novembre, Ouargla, 2014 .
- [14] R. E. CRITOPH, Performance limitations of adsorption cycles for solar cooling, *Solar Energy*, Vol. 41, No. 1, pp. 21-31. 1988.
- [15] R.E. CRITOPH, Adsorption Refrigerators and Heat Pumps (Chapter 10), in *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Pergamon, 1999.
- [16] Y. A.CENGEL, M. A. BOLES, *Thermodynamics : an Engineering Approach*, 3rd ed. Mc Graw Hill International Edition, N.Y. , 1998.
- [17] G. RESTUCCIA. G. CACCIOLA, R. QUAGLIATA, Identification of zeolites for heat transformer, chemical heat pump and cooling systems, *International Journal Of Energy Research*, Vol. 12, pp.101-111, 1988.





**The 5<sup>th</sup> International Congress On Thermal Sciences AMT'2018**  
**18-19 April**  
**ENSA-Safi Morocco**

## **PARTICIPATION CERTIFICATE**

The organizing committee of AMT'2018 hereby certify that the following paper has been presented at 5<sup>th</sup> International Congress On Thermal Sciences:

**Paper ID : 51**

**Title : ÉTUDE ET ANALYSE THERMODYNAMIQUES DU CYCLE THERMO HYDRAULIQUE POUR LA PRODUCTION DE PUISSANCE**

**Presenter : Ms/Mr Djallel Zebbar**

**Co-Authors : Sahraoui Kherris** Souhila Zebbar  
Kouider Mostefa Aicha Azizi  
Nadia Kaddouri Asma Guelib

**Communication : Poster**

**On behalf of AMT'2018 organizers**



Djallel ZEBBAR <sup>\*1</sup>  
 Sahraoui KHERRIS <sup>1</sup>  
 Souhila ZEBBAR <sup>1</sup>  
 Kouider MOSTEFA <sup>1</sup>  
 Aicha AZIZI <sup>1</sup>  
 Asma Guelib <sup>1</sup>  
 Nadia Kaddouri <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre universitaire El-Wancharissi, Tissemsilt, Algérie  
 \* djallel.zebbar@gmail.com

## ÉTUDE ET ANALYSE THERMODYNAMIQUES DU CYCLE THERMO-HYDRAULIQUE POUR LA PRODUCTION DE PUISSANCE

**Résumé :** Ce travail est consacré à l'étude et l'analyse du procédé thermo-hydraulique utilisé pour la production de puissance à partir de puits de chaleur de bas potentiel, entre autres les ressources solaire et géothermique. La machine étudiée fonctionne selon le procédé thermo-hydraulique « CAPILI » en mode de fonctionnement moteur avec production de travail mécanique. Plus encore, l'analyse thermodynamique des différents fluides de travail a fait révéler que le butane R600 convient le plus pour le cycle. Elle a montré aussi que les valeurs des rendements thermique, de Carnot et selon la deuxième loi sont maximales et égales respectivement à 20,3%, 23% et 88% pour des températures du condenseur et de l'évaporateur respectivement égales à 30°C et 120°C.

**Mots clés :** transformateur thermo-hydraulique, Carnot, fluide de travail, condenseur, évaporateur.

### 1. Introduction

Le transformateur thermo-hydraulique est une machine thermique pouvant être utilisée dans la production de puissance à partir de puits de chaleur de bas potentiel, entre autres les ressources solaire et géothermique. La machine fonctionne selon le procédé thermo-hydraulique appelé « CAPILI » suivant deux modes : moteur et récepteur. Cependant, le transfert de travail entre le fluide de travail et le milieu extérieur se fait par l'intermédiaire d'un liquide qui agit comme un piston liquide dans des cylindres de transfert.

Le présent travail est consacré à l'étude thermodynamique des performances du convertisseur CAPILI (Carnot à Piston Liquide) moteur. Elle permettra d'effectuer le choix du fluide de travail le plus adéquat pour des plages de température allant de 60 à 120°C, ce qui correspond aux températures pouvant être assurées par des sources géothermique et solaire. Par ailleurs, ce choix est réalisé sur la base des calculs et comparaisons des différents rendements, à savoir : de Carnot ( $\eta_c$ ), thermique ( $\eta_{th}$ ) et selon la deuxième loi ( $\eta_{II}$ ) pour une température du condenseur fixée égale à 30°C et des températures de l'évaporateur variables dans la plage sus mentionnée 60-120°C.

### 2. Aperçu sur le procédé thermo-hydraulique CAPILI

Dans le procédé CAPILI rapporté et détaillé par Semmari et al. dans [1] et Mauran et al. dans [2] le piston liquide permet de transférer du travail mécanique entre deux phases gazeuses. Le travail est d'abord produit dans le cycle moteur par le piston liquide dont le flux hydraulique entraîne un moteur hydraulique.

Dans cette configuration représentée et détaillée par Stirou dans [3], le procédé ditherme met en œuvre un liquide hydraulique de transfert oscillant entre deux cylindres ayant des pressions de fonctionnement différentes : l'un est connecté à l'évaporateur tandis que le second cylindre au condenseur. L'échange de travail entre la machine et

l'environnement est réalisé par un convertisseur hydraulique/mécanique, traversé par le liquide qui se déplace entre les deux cylindres alternativement connectés à l'évaporateur et au condenseur pendant les phases isothermes du cycle. En mode moteur  $T_e > T_c$

### 3. Le choix du fluide de travail

Le choix du fluide frigorigène le mieux adapté dépend de l'utilisation et du type d'installation. Guoquan Qiu [4] a dressé la liste suivante des critères dans l'ordre d'importance pour le choix du fluide frigorigène:

- le fluide choisi ne doit pas être interdit par la réglementation nationale en cours. Dans ce contexte, le R12 est interdit depuis 1996;

- Les fluides frigorigènes doivent avoir des chutes d'enthalpies considérables, dans le dispositif de détente. Des différences d'enthalpies élevées signifient des puissances et des rendements élevés;

- Le fluide frigorigène est facilement maniable à la température ambiante;

4- les fluides isentropiques sont les plus appropriés du moment où les surchauffes ne sont pas prévues pour la machine thermo hydraulique;

5- Une chaleur latente importante du fluide frigorigène permet d'obtenir des équipements moins encombrants

6- les propriétés thermo physiques adéquates pour éviter la destruction chimique et la décomposition à des températures élevées. Ceci dit que la température du réservoir chaud ne doit pas affecter la stabilité chimique du fluide. Par ailleurs, une conductivité élevée du fluide frigorigène permet aussi d'obtenir des équipements moins encombrants;

7- Le fluide frigorigène doit répondre aux normes de sécurité, c'est à dire qu'il doit afficher une toxicité et une corrosivité très basses. De plus le fluide doit être inflammable et non explosif;

8- En dernier le fluide frigorigène doit être disponible et à moindres couts.



#### 4. Évaluation des performances de la machine thermo hydraulique

L'évaluation des performances énergétiques de la machine thermo hydraulique passe tout d'abord par l'évaluation des rendements de son cycle thermodynamique. Le cycle moteur de la machine thermo hydraulique est semblable à celui de Carnot et est constitué de deux évolutions isentropiques et de deux autres isothermes (Fig.1).

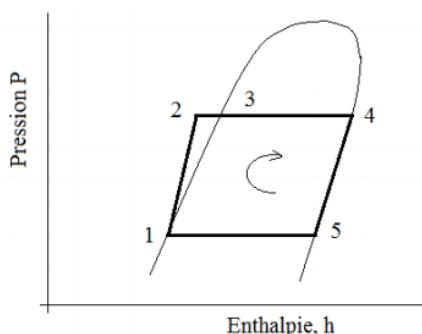


Figure 1 : Cycle moteur CAPILI de 1er type.

L'application du premier principe permet d'écrire ce qui suit:

$$\Delta U = Q + W \quad (1)$$

Avec  $\Delta U = 0$ , on en retrouve :

$$q + w = 0 \quad (2)$$

Le rendement thermique du cycle peut être exprimé comme :

$$\eta = \frac{w}{q_h} = \frac{q_h - q_L}{q_h} = 1 - \frac{q_L}{q_h} \quad (3)$$

Où  $q_L$  est la chaleur rejetée vers le réservoir froid exprimée comme la différence des enthalpies en 1 et 5 (voir fig.1):

$$q_L = h_1 - h_5 \quad (4)$$

Tableau 1 : le rendement thermique et le rendement selon la deuxième loi en fonction de la température

T°C	R-123		R-134a		R-600a		R600		R22		R12		
	$\eta_c$	$\eta_{th}$	$\eta_{II}$	$\eta_{th}$	$\eta_{II}$	$\eta_{th}$	$\eta_{II}$	$\eta_{th}$	$\eta_{II}$	$\eta_{th}$	$\eta_{II}$	$\eta_{th}$	$\eta_{II}$
60	0.09	0.089	0.977	0.067	0.744	0.089	0.988	0.081	0.9	0.066	0.733	0.053	0.588
65	0.103	0.097	0.941	0.062	0.601	0.099	0.961	0.1	0.970	0.06	0.582	0.063	0.611
70	0.116	0.098	0.844	0.052	0.448	0.114	0.982	0.107	0.922	0.044	0.379	0.056	0.482
75	0.129	0.102	0.790	0.047	0.364	0.122	0.945	0.126	0.976	0.029	0.224	0.035	0.271
80	0.141	0.102	0.723	0.0397	0.281	0.139	0.985	0.136	0.964	0.005	0.035	0.02	0.141
85	0.153	0.103	0.673	0.02	0.130	0.149	0.973	0.143	0.934	-	-	0.002	0.013
90	0.165	0.104	0.630	-	-	0.157	0.951	0.159	0.963	-	-	-	-
95	0.176	0.104	0.590	-	-	0.167	0.948	0.173	0.982	-	-	-	-
100	0.187	0.105	0.561	-	-	0.173	0.925	0.177	0.946	-	-	-	-
105	0.198	0.106	0.535	-	-	0.158	0.797	0.188	0.949	-	-	-	-
110	0.208	0.106	0.509	-	-	0.162	0.778	0.194	0.932	-	-	-	-
115	0.219	0.108	0.493	-	-	0.162	0.739	0.2	0.913	-	-	-	-
120	0.229	0.11	0.480	-	-	0.158	0.689	0.203	0.886	-	-	-	-

et  $q_H$  est la chaleur reçue par la machine du réservoir chaud et est exprimée comme la différence des enthalpies en 4 et 2:

$$q_H = h_4 - h_2 \quad (5)$$

Enfin, en on retrouve l'expression du rendement en fonction des enthalpies dans les points spécifiques du cycle, soit:

$$\eta = 1 - \frac{h_1 - h_5}{h_4 - h_2} \quad (6)$$

En plus du rendement thermique du cycle, un rendement égal au rapport du rendement thermique et de celui de Carnot et appelé rendement selon la deuxième loi peut être évalué, soit :

$$\eta_{II} = \frac{\eta_{th}}{\eta_c} \quad (7)$$

Où  $\eta_c$  est le rendement de Carnot, exprimé en fonction des températures maximale et minimale du cycle:

$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (8)$$

Les performances du cycle moteur de la machine thermo hydraulique ont été calculées pour les différents fluides frigorigènes. Initialement, la température  $T_L$  a été choisie fixe et égale à 30° C. La température du réservoir chaud a été variée intentionnellement dans des plages différentes pour les fluides de travail suivants: R-123, R-134a, Isobutane R-600a, R22, R600 et R12.

Les valeurs des paramètres dans les points spécifiques du cycle (12345) comme la pression, les températures et les enthalpies ont été déterminées. Elles ont permis de calculer les valeurs des chaleurs exprimées par les expressions 4 et 5, des rendements thermiques, de Carnot et du rendement selon la deuxième loi calculées respectivement à partir des expressions 6, 8 et 7.

## 5. Analyses des performances thermodynamiques de la machine thermo hydraulique

Pour pouvoir se prononcer sur les performances de la machine thermo hydraulique avec tel ou tel fluide frigorigène, et du coup choisir celui avec lequel la machine est la plus performante du point de vue énergétique, il serait important d'effectuer une analyse minutieuse des résultats obtenus. Ceci peut être effectué à partir d'une lecture globale du Tab.1.

On en déduit rapidement du Tab.1 que le cycle thermodynamique de la machine thermo hydraulique fonctionnant avec les fluides frigorigènes : R12, R22 et le R134a développe les rendements thermiques les plus bas égaux à 0.2, 0.5 et 2 % respectivement. Ceci prouve que ces fluides de travail ne sont pas appropriés pour ce type de machine, et plus particulièrement pour la production du travail mécanique dans ces plages de températures allant de 60 à 85°C.

## 6. Conclusion

L'étude des performances énergétiques de la machine thermo hydraulique moteur et le passage en revue des différents critères adoptés pour le choix du fluide frigorigène ont permis de retenir les deux réfrigérants R600a et R600 pour ce type de machine thermique, d'ailleurs utilisé dans les pompes à chaleur. Par ailleurs, la machine thermo hydraulique atteint des valeurs des rendements thermique, de Carnot et selon la deuxième loi de la thermodynamique maximales et égales respectivement à 20,3%, 23% et 88% pour des températures du condenseur et de l'évaporateur respectivement égales à 30°C et 120°C.

## Références

- [1] S. Mauran, M. Martins, D. Stitou, H. Semmari, A novel process for engines or heat pumps based on thermal-hydraulic conversion, Applied Thermal Engineering, Vol.37, pp.249-257, 2012.
- [2] H. Semmari, D. Stitou, S. Mauran, A novel Carnot-based cycle for ocean thermal energy conversion, Energy, Vol. 43, pp.361-375, 2012.
- [3] D. Stitou, Transformation, Conversion, Stockage, Transport de l'énergie thermique par procédés thermo-chimiques et thermo-hydrauliques. Chemical and Process Engineering. Université de Perpignan, 2013.
- [4] G. Qiu, Selection of working fluids for micro-CHP systems with ORC, Renewable Energy, Vol. 48, pp.565-570, 2012.

## Résumé

Le travail présenté est une contribution à l'étude et l'analyse d'un cycle de transformateur de chaleur à adsorption solide-gaz fonctionnant au couple zéolithe 13X-eau. Il renferme la description des différentes composantes du rayonnement solaire, du phénomène d'adsorption et de leurs modèles analytiques et les zéolithes. De plus, l'étude a permis de mettre en évidence les paramètres thermodynamiques qui ont une influence sur les performances du transformateur de chaleur à adsorption. Les résultats obtenus ont montré que la performance de la machine traduite par le coefficient de performance thermique dépend de plusieurs paramètres comme les températures de fonctionnement du cycle (température de condensation, d'évaporation, d'adsorption et de désorption).

**Mots clés :** transformateur de chaleur à adsorption, couple zéolithe 13X-eau, rayonnement solaire, température.

## Abstract

The work presented is a contribution to the study and analysis of a solid-gas adsorption heat transformer cycle operating at zeolite 13X-water pair. It contains a description of the different components of solar radiation, the adsorption phenomenon and their analytical models and zeolites. In addition, the study made it possible to highlight the thermodynamic parameters that influence the performance of the adsorption heat transformer. The results obtained showed that the performance of the machine translated by the coefficient of thermal performance depends on several parameters such as cycle operating temperatures (condensing temperature, evaporation, adsorption and desorption).

**Key words:** adsorption heat transformer, zeolite-water pair, solar radiation, temperature.

## ملخص

إن العمل المقدم هو مساهمة في دراسة وتحليل دورة المحولات الحرارية الممتزة صلب-غاز تعمل بالثنائي زيوليت-ماء. الذي يحتوي على وصف مختلف مكونات الإشعاع الشمسي ، وظاهرة الامتزاز ونماذجها التحليلية والزيوليت. بالإضافة إلى ذلك ، فقد سلطت هذه الدراسة الضوء على العوامل الديناميكية الحرارية التي تؤثر على أداء محول الحرارة الممتز. حيث أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن أداء الآلة المترجمة بمعامل الأداء الحراري يعتمد على عدة عوامل مثل درجات حرارة التشغيل للدورة (درجة حرارة التكثيف والتبخير والامتصاص).

**الكلمات المفتاحية :** محول الحرارة الممتز ، زيوليت- ماء، الإشعاع الشمسي ، درجة الحرارة.