

UNIVERSITÉ MOHAMMED V - AGDAL
FACULTÉ DES SCIENCES DE RABAT



Licence fondamentale en
Sciences de la Matière Physique
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Présentée par

KBIRI EL MAHDI

LAHLOU YOUSSEF

**ETUDE D'UNE MACHINE
FRIGORIFIQUE A ADSORPTION
SOLAIRE**

Soutenue le 30 juin 2015 Devant le jury :

Mr Mohammed charia Professeur à la faculté des sciences de Rabat

Mr Younes Raoui Professeur à la faculté des sciences de Rabat

Mr Ahmed Bernatchou Professeur à la faculté des sciences de Rabat

Encadrant : **Mr AHMED BERNATCHOU**

Année universitaire: 2014-2015

Faculté des Sciences, 4 Avenue Ibn Battouta B.P 1041 RP, Rabat – Maroc
Tél +212(0)37 77 18 34/35/38, Fax +212(0)37 77 42 61, <http://www.fsr.ac.ma>

Remerciements

L'élaboration de ce rapport de Projet de fin d'études a été possible grâce à l'aimable collaboration de certaines personnes à qui nous tenons à manifester notre sincère reconnaissance.

Nous remercions premièrement notre cher professeur Mr AHMED .BERNATCHOU qui nous a suivi durant le temps de réalisation de ce travail.

Nous remercions ensuite tous les professeurs et les cadres administratifs de notre faculté et particulièrement Monsieur ELIDRISSI directeur de service de documentation, d'information et de communication SDIC qui nous a aidés grâce à ces conseils.

Nous exprimons également notre gratitude aux membres du jury, qui nous ont honorés en acceptant de juger ce modeste travail.

Dédicace

Il existe dans le monde des êtres chers, à qui nous leurs devons presque tout, et qui compte beaucoup pour nous ; et rien ne pourrait être accompli pour leur rendre tout ce que qu'il nous apporté dans la vie.

Je voudrais dédier ce modeste travail à :

Nos chers parents,

Nos frères,

Tout nous grande famille,

Ainsi qu'à tous nos amis de faculté des sciences –RABAT.

NOMCLATURE

T_f : température inférieure [K]
 T_c : température supérieure (ou de condensation) [K]
 P_f : pression basse [hPa]
 P_c : pression haute [hPa]
 Q_f : quantité de chaleur à la source froid [J/kg]
 Q_c : quantité de chaleur à la source chaude [J/kg]
 T_i : température intermédiaire [K]
 T_e : température d'évaporation [K]
 W : énergie mécanique [W]
 m_a : masse adsorbée [Kg/Kg]
 m_d : masse désorbée [Kg/Kg]
 T_{ca} : température du caloduc [°C]
 T_{ci} : température initiale du caloduc [°C]
 m : quantité d'adsorbat [Kg]
 P : pression partielle de vapeur [hPa]
 m_∞ : quantité maximal de l'adsorbat pour former une monocouche [Kg]
 K_L : constante d'équilibre d'adsorption
 T_B : température de seuil de désorption [K]
 T_F : température de seuil de l'adsorption [K]
 P_s : pression de saturation [hPa]
 P_v : pression de vapeur de l'adsorbat mesurée [hPa]
 C_B : constante de B.E.T, fonction de la chaleur d'adsorption
 V_o : est le volume maximal adsorbable [m³]
 V : est le volume adsorbé [m³]
 s : solide
 a : adsorbée
 g : gazeux
 ρ_i : la densité pour chaque phase i(s,a,g)
 c_i : la chaleur spécifique de la phase i [KJ Kg⁻¹ K⁻¹]
 ϵ : la porosité du charbon actif
 ρ_{app} : la masse volumique du charbon actif [Kg .m⁻³]
 ΔH_{ads} : la chaleur isostérique d'adsorption (KJ/Kg)
 α : la fraction volumique de la phase adsorbée
 λ_m : la conductivité thermique du paroi et ailette du réacteur [Wm⁻¹K⁻¹]
 c_m : la chaleur spécifique du paroi et ailette du réacteur [KJ Kg⁻¹ K⁻¹]
 ϵ_b : l'émissivité de l'adsorbé

$G(t)$: le flux solaire [$W.m^{-2}$]
 a_p : coefficient d'adsorption des rayonnements solaires
 h_{cv} : le coefficient d'échange par convection avec l'ambiance [$W m^{-2} K^{-1}$]
 T_{am} : température ambiante [K]
 h : Hauteur du soleil [$^\circ$]
 i : angle d'incidence [$^\circ$]
 I_0 : valeur moyenne du rayonnement solaire [$W.m^{-2}$]
 I_c : constante solaire [$W.m^{-2}$]
 I_{diff} : rayonnement diffus par la voûte céleste [$W.m^{-2}$]
 I_{difs} : rayonnement diffus par le sol [$W.m^{-2}$]
 I_{dir} : rayonnement direct [$W.m^{-2}$]
 I_g : rayonnement global reçu par le capteur solaire [$W.m^{-2}$]
 P_{atm} : pression atmosphérique [mbar]
 β : coefficient d'affinité
 ρ : Albedo
 T_{dir} : transmissivité totale de la couche atmosphérique
 Q_e : la quantité de chaleur extraite de l'évaporateur [$KJ .m^{-2}$]
 M_a : masse de réfrigérant adsorbée [Kg]
 L : chaleur latente de vaporisation du réfrigérant [$J Kg^{-1}$]
 M_d : masse de réfrigérant désorbée [Kg]
 C_p : chaleur spécifique du réfrigérant [$J Kg^{-1} K^{-1}$]
 T_c : température du condenseur [K]
 T_e : température de l'évaporateur [K]
 E_u : irradiation pour effectuer la désorption [W]
 E : irradiation globale reçue par la face avant du capteur [W]
 A_{av} : surface avant du capteur [m^2]
 COP_{sol} : coefficient de performance solaire [%]
 COP_{th} : coefficient de performance thermique [%]
 η : le rendement de captation
 T_g : température de régénération [K].

Sommaire

Introduction	8
Chapitre 1 : Généralités sur les machines frigorifiques	9
1.1. Introduction	10
1.2. Machine frigorifique à compression	10
1.3. Machine à absorption.....	12
1.4. Machine à adsorption	15
Chapitre 2 : Différents types de machines frigorifiques à adsorption.....	19
2.1. Introduction.....	20
2.2. Description d'une machine frigorifique à adsorption solaire simple	20
2.2.1. Description des différents éléments de la machine frigorifique ...	21
2.2.2. Fonctionnement d'une machine frigorifique à adsorption solaire.....	23
2.3. Etude de la machine à adsorption utilisant un caloduc.....	25
2.3.1. Définition d'un caloduc.....	26
2.3.2. Influence du caloduc sur le fonctionnement de la machine à ADS ...	27
2.3.3. Conclusion.....	30
Chapitre 3 : Modélisation thermodynamique de la sorption.....	31
3.1. Introduction.....	32
3.2. Choix du couple Adsorbant / Adsorbat	33
3.2.1. Définition.....	34
3.2.2. Critères de choix du couple Adsorbant / Adsorbat	35
3.3. Thermodynamique de l'adsorption	37
3.3.1. Modes de représentations	38
3.3.2. Les isothermes.....	40
3.3.3. Les théories de l'adsorption	41
3.3.4. Le modèle descriptive du transfert de chaleur et masse	42
Chapitre 4 : Etude d'une machine frigorifique	45
4.1. Rappels sue le rayonnement solaire.....	46
4.1.1. Introduction	46
4.1.2 Calcul du rayonnement solaire.....	47
4.2. Définitions des performances de la machine frigorifique à AD.S.....	47
4.3. Résultats expérimentaux	48

4.3.1. Simulation du fonctionnement d'une machine frigorifique à adsorption solaire à partir d'un modèle d'optimisation.....	49
4.3.2. Etude expérimentaux d'une machine frigorifique à adsorption solaire...	52
Conclusion générale.....	57
Références	58

Table des figures

Figure 1.2.a : Cycle de fonctionnement dans le diagramme (T,S).....	11
Figure 1.2.b : Schéma d'une machine frigorifique à compression de vapeur....	11
Figure 1.3.a : Schéma d'une machine frigorifique à absorption	13
Figure 1.3.b : Cycle de fonctionnement dans le diagramme d'Oldham.....	14
Figure 1.4.a : Eléments d'une machine frigorifique à adsorption solaire.....	16
Figure 2.2.a : Eléments d'une machine frigorifique.....	20
Figure 2.2.b : Capteur plan	21
Figure 2.2.c: Tube de l'adsorbeur	21
Figure 2.2.d : Schémas du condenseur à air	22
Figure 2.2.e : Schémas de la chambre froide et l'évaporateur	23
Figure 2.2.1.a : Cycle intermittent à adsorption (jour).....	24
Figure 2.2.1.b: Cycle intermittent à adsorption (nuit).....	24
Figure 2.3.a : schéma d'un caloduc.....	25
Figure 2.3.a : Schémas du fonctionnement du caloduc.....	28
Figure 3.3.a : Représentation graphique des équilibres	39
Figure 3.3.b : les types isothermes d'adsorption.....	40
Figure 3.3.c : Représentation de l'équation du BRUNAUER, EMMET et TELLER.....	43
Figure 4.3.a : Influence de la température de condensation sur la quantité de froid produite à l'évaporateur	49
Figure 4.3.b : Influence de la température de condensation sur le coefficient de performance COP.....	50

Figure 4.3.c : Influence de la température d'évaporation sur la quantité de froid produite à l'évaporateur.....	50
Figure 4.3.d : Influence de la température d'évaporation sur le coefficient de performance COP.....	51
Figure 4.3.e : Description d'une machine frigorifique à adsorption solaire	52
Figure 4.3.f : Evolution de l'irradiation reçue au cours du temps.....	54
Figure 4.3.g : Evolution de la température ambiante moyenne au cours du temps.....	..54

Introduction

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

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

Le domaine d'application de ce type de réfrigération est vaste, citons:

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

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

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

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

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

Le chapitre I est consacré uniquement sur les synthèses des machines frigorifiques, et leurs fonctionnements .

Le chapitre II contient un bref rappel des connaissances du processus d'adsorption du point de vue thermodynamique. Nous commençons par une introduction du phénomène de l'adsorption avec ces différents aspects, puis description d'une machine frigorifique à adsorption solaire, ensuite nous abordons l'étude de fonctionnement de différents types des machines frigorifiques à adsorption.

Dans le chapitre III, nous évoquons brièvement l'étude thermodynamique des machines frigorifiques, sur lesquelles sera basé notre travail. En faisant un choix du couple Adsorbant / Adsorbat et étudier les types de variation dans le diagramme du fonctionnement d'une machine frigorifique à adsorption solaire. et le transfert du chaleur et masse dans un réacteur solaire.

Dans le chapitre IV, nous allons faire une étude sur une machine frigorifique, nous évoquons brièvement un rappel sur le rayonnement solaire, ensuite nous abordons une discussion sur des exemples de résultats expérimentaux concernant les performances de la machine.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LES MACHINES FRIGORIFIQUES

1.1. Introduction

L'équipement frigorifique fait aujourd'hui partie de la vie quotidienne, de par ses nombreuses applications qui vont de la conservation des produits alimentaires, pharmaceutiques et autres à la climatisation.

Ce chapitre présente une revue bibliographique concernant surtout l'évolution des moyens de production de froid, passant des voies les plus simples et naturelles à la conception et réalisation de machines frigorifiques très performantes, particulièrement celles utilisant des systèmes à absorption classiques sous diverses formes, en réfrigération et d'autres utilisant des systèmes à adsorption.

1.2. Les machines frigorifiques à compression

Les machines frigorifiques font partie des systèmes de production de froid, donc composées d'éléments séparables. L'avantage principal des machines à compression de vapeur réside dans l'utilisation de la chaleur latente de vaporisation d'un fluide. En effet celle-ci est généralement beaucoup plus importante que les chaleurs sensibles mises en jeu dans les machines à gaz permanent.

On rapporte ici une description simple du fonctionnement d'une machine à compression de vapeur mono-étagée.

Le cycle fondamental décrit par le fluide frigorigène est illustré par **la figure**

1.2.a

Après le passage par le détendeur, la température du fluide baisse à cause de la chute de pression; le mélange liquide-vapeur résultant est transféré dans l'évaporateur où l'évaporation produit l'effet utile à la température constante T_f de la source froide.

A la sortie de l'évaporateur, le gaz est aspiré par le compresseur et comprimé de la pression basse P_f à la haute pression P_c , conduisant à une élévation de la température du fluide de T_f à T_1 .

La transformation suivante correspond à un refroidissement isobare puis à la condensation du fluide dans le condenseur (transformation 1- 2). Le liquide produit est ainsi détendue au niveau de détendeur où le cycle reprend.

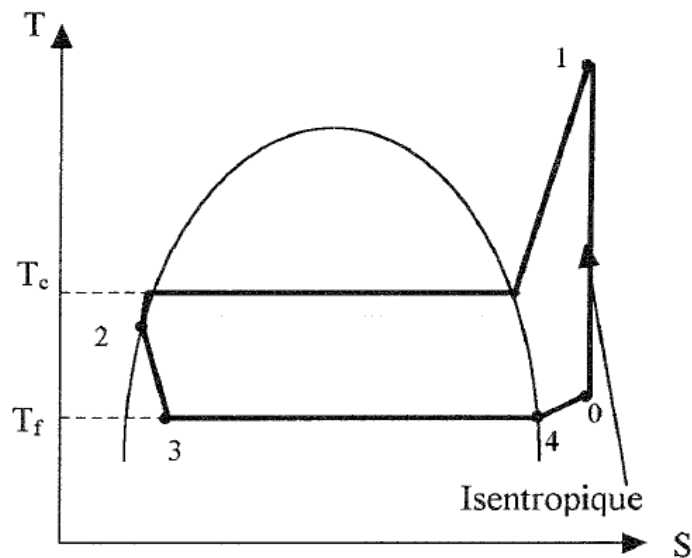
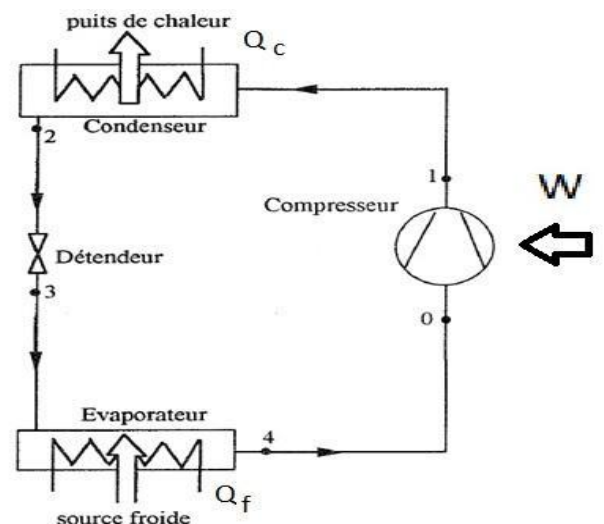


Figure 1.2.a : Cycle de fonctionnement dans le diagramme (T,S)

La caractérisation de ces machines suppose une bonne connaissance des propriétés des fluides cyclés. Les principaux fluides simples travaillent dans un domaine de température variant entre -45°C et 60°C , avec un rapport de pressions (P_f/P_c) faible pour faciliter la compression [1].

L'effet frigorifique spécifique massique q_r , qui correspond à la quantité de chaleur prélevée à la source froide par unité de



masse du fluide frigorigène cyclé, est la différence d'enthalpie spécifique entre la sortie et l'entrée de l'évaporateur (**figure 1.2.a**).

Les machines à compression de vapeur occupent actuellement un créneau important dans le domaine des applications domestiques (Pompe à chaleur et machine à froid) et dans le domaine industriel.

⇒ **Les avantages d'une machine à compression :**

- ☐ très bon coefficient de performance.
- ☐ simplicité du cycle et de machine.
- ☐ bonne sécurité d'emploi, mais avec les frigorigènes actuels qui sont mis en accusation.
- ☐ variation de puissance frigorifique facile à mettre en œuvre.

⇒ **Les inconvénients d'une machine à compression :**

- ☐ l'énergie électrique consommée par ces systèmes est coûteuse.
- ☐ utilisation d'une machine tournante entraînant des bruits et une maintenance fréquente.
- ☐ problèmes posés par certains frigorigènes, polluants, dont la production est interdite par le protocole de Montréal.

1.3. Les machines frigorifiques à absorption

Machine thermodynamique qui produit du froid à partir d'un cycle de réfrigérant fermé. Cette machine présente des similitudes avec les machines à compression mais également des différences dont les principales sont les suivantes. Le compresseur mécanique est remplacé par un compresseur thermique. Celui-ci est constitué d'un ensemble d'éléments : bouilleur - absorbeur - échangeur - détenteur et pompe à liquide. **Figure (1.3.a)**

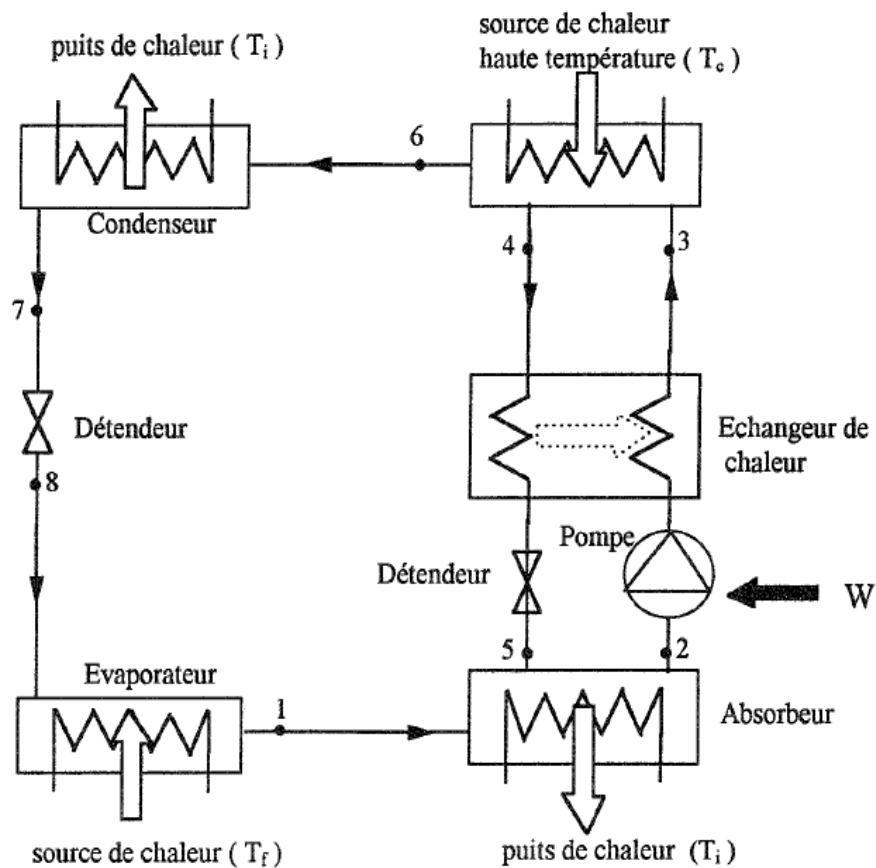


Figure (1.3.a) : Schéma d'une machine frigorifique à absorption

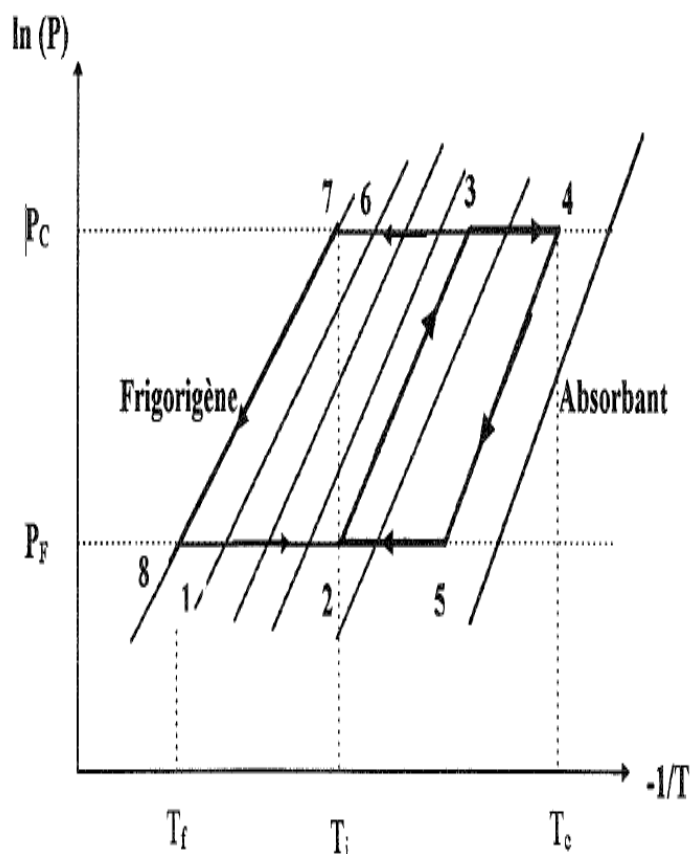
La solution est un mélange de deux fluides appelés respectivement absorbant et fluide frigorigène qui parcourt le circuit relatif au compresseur thermique. Le fluide frigorigène parcourt seul le reste du circuit constitué du condenseur, de l'évaporateur et de son détendeur. Les mélanges les plus couramment utilisés sont le couple bromure de lithium (absorbant) - eau (fluide frigorigène) et eau (absorbant) - ammoniac (fluide frigorigène).

La machine à absorption nécessite pour fonctionner des températures au bouilleur au moins de l'ordre de 80 à 85 °C qui lui sont fournies par un autre fluide d'un réseau de chaleur fournie soit par des capteurs solaires sous vide ou soit par un brûleur gaz. Pour les machines à absorption simple le coefficient de

On donne quelques exemples de couples utilisés (Tableau n°1), l'exemple le plus courant est le couple H₂O-LiBr (production du froid à des températures supérieures à 0°) et le plus ancien est le couple NH₃-H₂O (production du froid pour des températures inférieures ou supérieures à 0°). Ces couples sont les mieux connus et les plus étudiés [2] [3].

Frigorigène	Absorbants
Ammoniac NH 3	Eau
Méthylamine	Eau
R22	Diméthyléther du tétraéthylène glycol
Eau	LiBr(Bromure de Lithium)
Méthanol	LiBr

Au cours du cycle (figure 1.3.b) les vapeurs à basse pression issues de l'évaporateur (1) sont absorbées dans l'absorbeur par une solution à faible concentration en frigorigène (5), l'affinité des deux corps permet la dissolution des vapeurs dans la solution.



frigorifique, une colonne de distillateur est nécessaire pour avoir des performances améliorées.

Figure 1.3.b : Cycle de fonctionnement dans le diagramme d'Oldham ($\ln P$, $-1/T$)

Ces vapeurs une fois rectifiées (6) se condensent à haute pression et cèdent leur chaleur.

Le condensat (7) se détend par l'intermédiaire d'une vanne de laminage jusqu'à la basse pression (8) qui règne dans l'évaporateur.

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

⇒ **Les avantages d'une machine à absorption :**

- ☐ consomme essentiellement de l'énergie calorifique qui peut être récupérée d'un autre système.
- ☐ ne nécessite que peu de machines tournantes.
- ☐ peu de maintenance et grande longévité du matériel.

⇒ **Les inconvénients d'une machine à absorption :**

- ☐ coefficients de performance modestes.
- ☐ une grande puissance thermique est à évacuer vers l'extérieur.
- ☐ étanchéité de la machine pour éviter l'intrusion de gaz incondensables.
- ☐ problème de cristallisation des absorbants.

1.4. Les machines frigorifiques à adsorption

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 VAN DER WAALS.

L'adsorption est un phénomène qui apparaît lors d'un équilibre entre un gaz et un solide. Les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat ou fluide frigorigène. la fixation de la vapeur de frigorigène se fait ici sur la surface d'un solide (l'adsorbant) comme le montre. Il présente une grande affinité pour le

frigorigène. L'adsorption de la vapeur s'accompagnant d'un fort dégagement de chaleur, surtout dans le cas de la formation d'un composé chimique, l'adsorbent, relié à l'évaporateur du système frigorifique, doit comporter donc un échangeur interne de refroidissement. La masse de frigorigène adsorbé est limitée par la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Contrairement aux autres systèmes qui permettent une production continue de froid, les systèmes à adsorption ont un fonctionnement intermittent. L'extraction du frigorigène adsorbé se faisant par chauffage, les systèmes à adsorption entrent dans la catégorie des systèmes au moins trithermes et sont très peu utilisés en pratique.

Dans une machine frigorifique solaire à adsorption, les éléments essentiels de l'unité sont le réacteur qui contient le mélange adsorbant/adsorbat, le condenseur et l'évaporateur. Figure (1.4.a)

Le couplage d'une masse d'adsorbant avec des sources à des températures différentes (condenseurs et évaporateur) permet la réalisation de cycles intermittents ou l'adsorbant joue le rôle de compresseur chimique, refoulant l'adsorbat vers le condenseur pendant qu'il est chauffé et aspirant l'adsorbat de l'évaporateur pendant qu'il est refroidi. Chaque cycle comprend deux phases principales régissant le fonctionnement : une phase de chauffage du mélange adsorbant/adsorbat et une autre de refroidissement du même mélange.

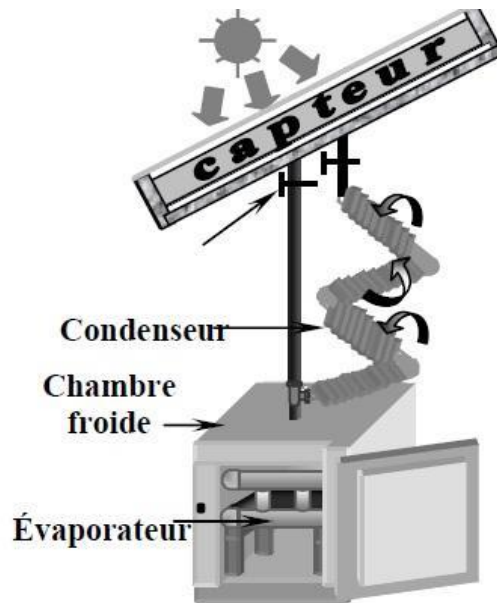


Figure (1.4.a) : Eléments d'une machine frigorifique à adsorption solaire

⇒ Les machines frigorifiques à adsorption présentent des avantages principaux:

- ☐ l'absence de compression mécanique, donc pas de vibrations et de bruits.
- ☐ La possibilité d'utiliser une énergie calorifique disponible et d'éviter ainsi la consommation électrique du compresseur. Donc, ce sont des machines poly-énergie (brûleur du propane, résistance électrique, énergie solaire, ...etc).
- ☐ La parfaite autonomie.
- ☐ Le procédé classique des machines à adsorption opère avec un seul adsorbeur, il présente certes l'avantage d'être simple technologiquement, ce qui lui confère les qualités de facilité d'entretien et de fiabilité dans le temps.
- ☐ L'intermittence du cycle de base associé à ces machines représente une caractéristique utile dans les applications solaires où l'énergie solaire n'est que discontinuellement disponible. Ces machines sont donc parfaitement adaptables à cette énergie.
- ☐ Le fonctionnement intermittent permet de diminuer le nombre de composants du système.
- ☐ Des coûts de fonctionnement et d'entretien très réduits.

- ❑ La durée de vie de ces machines peut être longue, si l'on s'est prémuni contre la décomposition du frigorigène et contre les phénomènes de corrosion.

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

- ❑ Le coefficient de performance thermique de ces machines est limité (< 0.5) [4]. Donc ce coefficient est plus faible que ceux des systèmes à compression et à absorption.
- ❑ Fortes puissances thermiques à évacuer vers l'extérieur.
- ❑ Basses pressions de vapeur avec les frigorigènes utilisés (eau et méthanol).
- ❑ Avec l'eau, l'impossibilité de produire du froid au-dessous de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- ❑ Les performances du système de captation des machines frigorifiques solaires à adsorption sont particulièrement sensibles aux conditions environnementales (vent, température ambiante et rayonnement solaire), ce qui renforce le caractère aléatoire de la production frigorifique provenant du caractère fluctuant de l'énergie solaire.
- ❑ La production discontinue de froid imposant un accumulateur externe pour le stockage de l'énergie. Cette solution permet de pallier la nature intermittente et aléatoire de l'énergie solaire, mais n'a pas encore reçu de succès économique satisfaisant. Le problème de discontinuité de production de froid peut être résolu en utilisant plusieurs adsorbants, ce qui augmente l'encombrement, le poids et le prix de la machine [5].

Conclusion : Tous ces avantages des machines frigorifiques à adsorption sont des raisons qui nous ont amené à les sélectionner plus particulièrement dans notre travail pour étudier la machine frigorifique à adsorption solaire et ses différents types et composantes.

CHAPITRE 2

DIFFERENTES TYPES DES MACHINES FRIGORIFIQUES A ADSORPTION SOLAIRE

2.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons étudier les différents types des machines frigorifique à adsorption solaire parmi eux une machine frigorifique simple utilisant un capteur plan et une autre machine frigorifique à adsorption solaire à adsorption solaire utilisant un caloduc. Ensuite nous allons voir descriptions de chaque élément d'une machine frigorifique à adsorption solaire et son fonctionnement.

Après nous abordons de faire l'étude du caloduc et son fonctionnement.

2.2. Description d'une machine frigorifique à Adsorption solaire

Une machine frigorifique est constitué des éléments essentiels un capteur plan, contenant l'adsorbant, relié à un condenseur et un évaporateur (Figure 2.2.a).

- 1 : un capteur : un adsorbeur
- 2 : un condenseur à air.
- 3 : une chambre froide contenant l'évaporateur.
- 4 : un capteur de mesure pression.
- 5 ; 6 ; 7 : des vannes manuelles d'isolement.
- 8 : un piège à froid.
- 9 : un groupe de pompage à vide.

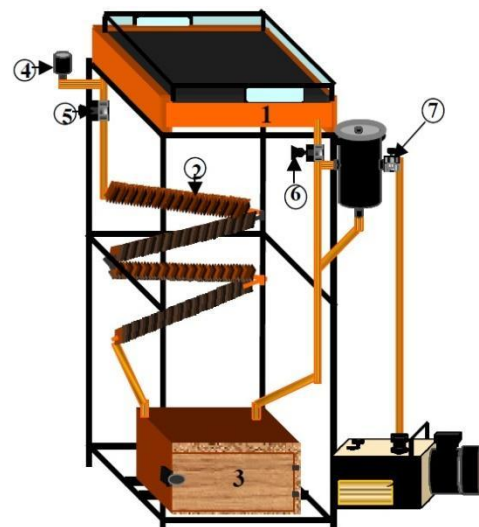


Figure (2.2.a) : Eléments d'une machine frigorifique

2.2.1. Description des différents éléments d'une machine frigorifique à Adsorption solaire

A. Capteur Plan :

Le capteur, élément essentiel de la machine, est un parallélépipède en cuivre, contenant l'adsorbant.(Figure 2.2.b)

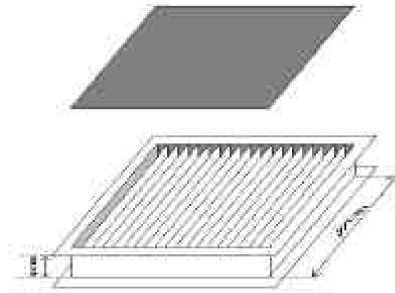


Figure (2.2.b) : Capteur plan

Est de base carrée, fabriqué avec des plaques en cuivre portant des ailettes. La masse du l'adsorbant est répartie dans le capteur entre nombre des ailettes rectangulaires assurant un bon transfert thermique. Une grille en inox permet d'aménager un espace libre entre la face arrière du capteur et le lit de l'adsorbant.

La face avant du réacteur (destinée à recevoir le rayonnement solaire) a été préalablement traitée par une peinture sélective permettant une bonne absorption du rayonnement solaire dans le spectre visible et une faible émission dans le spectre du proche infrarouge.

Il existe un autre type d'adsorbeur composé par des tubes. **Figure (2.2.c)**

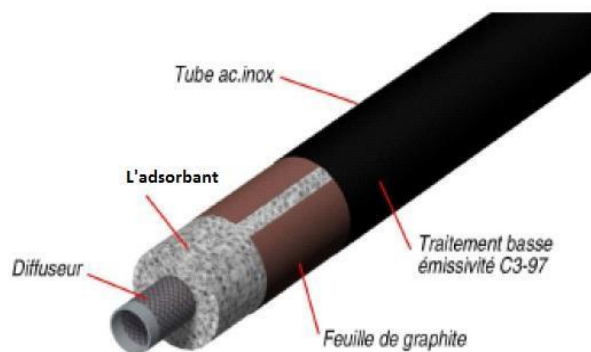


Figure (2.2.c): Tube de l'adsorbeur

L'adsorbeur est composé de tubes, en acier inoxydable, remplis de l'adsorbant. Ces tubes sont revêtus d'une surface sélective à basse émissivité Solaire. L'utilisation de tubes fins permet de réduire la masse inerte d'acier de manière significative car la structure est optimale pour la résistance mécanique au vide. Afin de compenser la résistance thermique de l'acier inoxydable, une couche de graphite a été appliquée à l'intérieur des tubes pour améliorer le transfert de chaleur périphérique vers la demi-circonférence inférieure du tube. Outre la conduction périphérique de la chaleur, le film de graphite améliore le transfert de chaleur à l'interface entre l'adsorbant et le tube métallique. L'adsorbant est emprisonné entre la paroi du tube et un fin grillage cylindrique servant de diffuseur.

B. Le condenseur à air :

Est fabriqué avec des tubes en cuivre. Des ailettes offrent une surface d'échange avec l'ambiance. Le rôle du condenseur est de permettre la condensation des vapeurs du l'adsorbat provenant du capteur. (Figure 2.2.d).



Figure (2.2.d) : Schémas du condenseur à air

C. Evaporateur :

Est un échangeur de chaleur. Fabriqué avec des tubes, il est placé dans une **chambre frigorifique**. (Figure 2.2.e)

Une **chambre froide** est un **local** servant à conserver à basse **température** des **aliments**, graines, échantillons, médicaments ou vaccins sensibles à la chaleur, etc. selon usage.

Les chambres froides sont classées en 2 catégories :

Froid positif : au-dessus de 0 °C (généralement statué à 3 °C mais cela est variable selon les aliments stockés au froid positif) ;

Froid négatif : en dessous de 0 °C (généralement statué à -18 °C mais cela peut descendre plus bas).

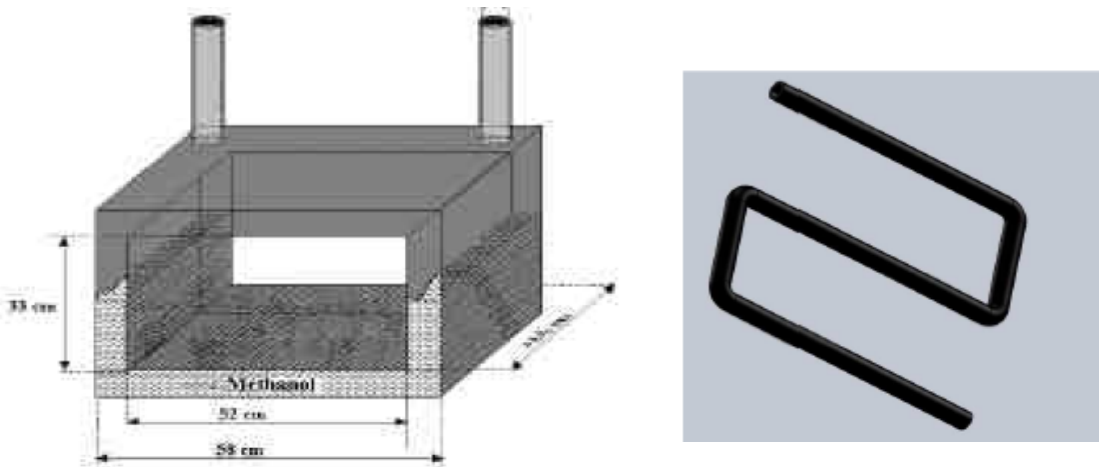


Figure (2.2.e) : Schémas de la chambre froide et l'évaporateur [FM]

2.2.2. Fonctionnement d'une machine frigorifique à adsorption solaire

Une machine frigorifique solaire à adsorption est constituée d'un capteur plan, contenant l'adsorbant, relié à un condenseur et à un évaporateur. Le principe de fonctionnement de ces machines, peut être décrit de la manière suivante :

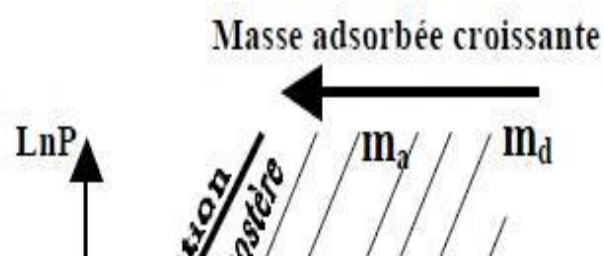
A. Echauffement de l'adsorbant (jour) : figure 2.2.1.a

La transformation A-B : (isostères)

Les vannes 5, 6 et 7 sont fermées (**Figure 2.2.1.a**).

Le point A est le point de départ du fonctionnement ou la concentration de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant est au maximum.

Le générateur (le capteur ou l'adsorbant) est soumis à un flux de chaleur par la source chaude ce qui conduit à une augmentation de la pression de P_e à P_c et de la température T_a à la température de saturation T_B qui est le seuil pour commencer la désorption et la condensation.



La transformation B-D : (isobare)

La vanne 5 est ouverte. (**Figure 2.2.1.a**)

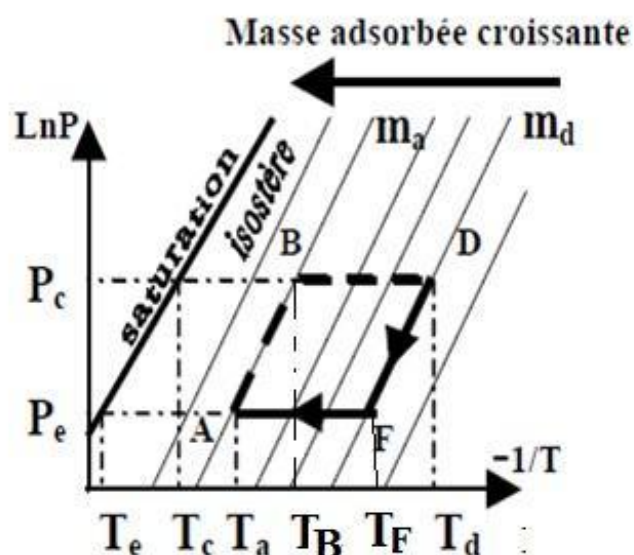
Le chauffage du générateur continue ce qui génère la vapeur de l'adsorbat jusqu'à ce que la température de génération atteigne la température maximale T_d . La vapeur de l'adsorbat est émigrée vers le condenseur.

Le condenseur se refroidit par un agent refroidissant qui provoque une condensation de l'adsorbat.

Cette transformation se fait à une pression constante égale à la pression de condensation P_c .

B. Refroidissement de l'adsorbant (nuit) : figure 2.2.1.b

Figure 2.2.1.a : Cycle intermittent à adsorption (jour)



La transformation D-F : (isostère)

Les vannes 5, 6 et 7 sont fermées.

L'adsorbant est refroidi (par convection naturelle ou par un écoulement forcé) par air ou par eau ce qui provoque une diminution de la pression de P_c à P_e et de la température T_d à la température de saturation T_F qui est le seuil pour commencer l'adsorption et l'évaporation.

La transformation F-A : (isobare)

Les vannes 5, 6 sont ouvertes, la vanne 7 est fermée.

L'adsorbeur est refroidi. Grâce à une évaporation partielle dus à la différence de la pression entre l'adsorbeur et le condenseur, l'ouverture des vannes 5 et 6 provoque une diminution de la température de l'adsorbat de T_c à T_e et la phase évaporation/adsorption se termine à l'équilibre c'est-à-dire retour au point initiale du cycle.

2.3. Etude de la machine à adsorption utilisant un caloduc

2.3.1. Définition du caloduc.

A. Généralités :

Les caloducs sont des dispositifs capables de transmettre des flux de chaleur importants avec de faibles écarts de températures. Un caloduc se présente sous la forme d'un tube revêtu intérieurement d'un matériau poreux, Les propriétés des caloducs sont utilisées dans certains échangeurs de chaleur pour transférer la chaleur récupérée sur un fluide chaud vers un fluide froid que l'on désire réchauffer avant utilisation. (Figure 2.3.a)

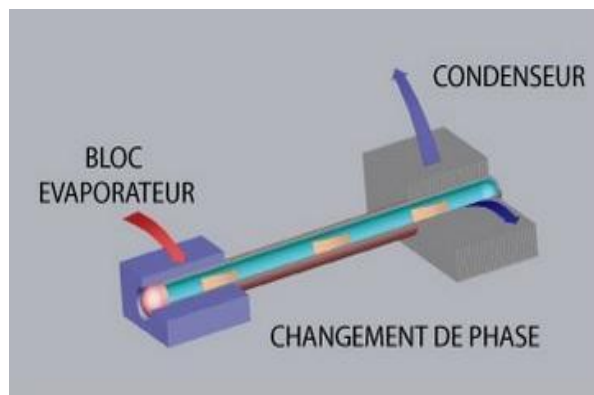


Figure 2.3.a : schéma d'un caloduc

B. Fonctionnement :

Un caloduc est constitué d'une enceinte hermétiquement close, d'un fluide de travail et d'un réseau capillaire. Lors de la fabrication, tout l'air présent dans le tube caloduc est évacué et on introduit une quantité de liquide permettant de saturer le réseau capillaire. Il y a alors établissement d'un équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur.

Sous l'effet d'une source chaude appliquée à l'une des extrémités (nommée évaporateur), le liquide se vaporise en induisant une légère surpression qui provoque le mouvement de la vapeur vers la seconde extrémité (nommée condenseur). En ce point la vapeur se condense et repasse en phase liquide.

Le fluide condensé circule dans le réseau capillaire et revient vers l'évaporateur sous l'effet de forces gravitaires ou capillaires. Ce cycle peut se poursuivre indéfiniment, de manière autonome et sans maintenance.

Lors de la phase d'évaporation, le fluide absorbe de l'énergie qu'il restitue lors de la phase de condensation. Il y a donc au global un transfert thermique entre deux points avec un très faible écart de température. Si on compare un caloduc à un tube cuivre de même longueur et de même diamètre, pour un même écart de température entre les deux extrémités, le tube caloduc transporte environ 1000 fois plus de puissance que le tube cuivre.

La position et la taille des sources chaudes et froides peuvent être variables. Il peut y avoir plusieurs sources chaudes et plusieurs sources froides. Par contre les caractéristiques précises dépendent de ces positions de source ainsi que des caractéristiques des tubes. **(Figure 2.3.b)**

Le caloduc n'est qu'un moyen de transport de l'énergie. Si on veut dissiper la puissance vers de l'air, il est nécessaire de rajouter des ailettes (afin d'augmenter la surface d'échange). De même à l'évaporateur il y a souvent une interface à intégrer pour le montage de la source chaude. Toutes ces interfaces doivent être correctement gérées afin d'avoir un système performant.

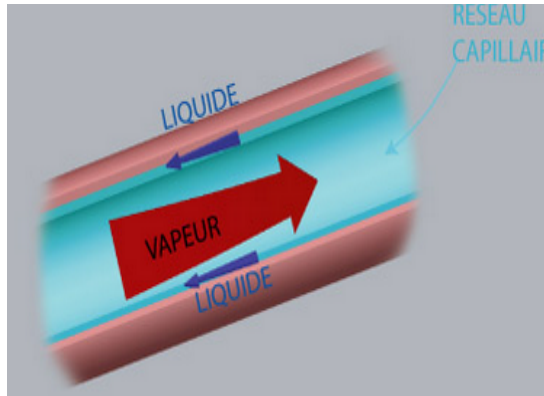


Figure 2.3.a : Schémas du fonctionnement du caloduc

2.3.2. L'influence des caloducs dans la machine frigorifique à adsorption

On prend un exemple qui consiste à étudier le couplage d'un caloduc annulaire à eau à un capteur solaire à concentration type CPC et avec un réacteur qui contient le couple adsorbant / adsorbat.

En effet, le caloduc constitue un moyen très précieux de transport et de régulation d'énergie. Une des propriétés principales des caloducs est en fait, leur habilité à concentrer et disperser l'énergie suivant le besoin. Ainsi, le couplage des caloducs annulaires à des capteurs solaires permettra la conversion du flux incident solaire (chaleur sensible), en chaleur latente, favorisant de cette manière la qualité et la quantité d'énergie échangée. Une telle performance pourrait rendre l'énergie solaire plus flexible et moins coûteuse pour intégrer quelques procédés énergétiques industriels.

RESULTATS ET DISCUSSION :

L'adsorbeur est un cylindre creux, couplé à un caloduc annulaire à eau, de rayon intérieur $R1 = 2.6$ cm de rayon extérieur $R2 = 5.6$ cm et de longueur 0.35 m. Ce cylindre, rempli de charbon actif, est lié à un condenseur où la condensation s'effectue à la pression $P_c = 10.2$ bar. Il est chauffé à une température de 100° C.

Le fluide caloporteur choisit, est l'eau, et ce par sa bonne température d'évaporation et sa très bonne conductivité thermique. L'enveloppe du caloduc choisit est celle de cuivre, et ce par sa bonne conductivité thermique et sa

compatibilité avec l'eau. Le coefficient d'échange global entre le caloduc et le charbon actif et la conductivité thermique équivalentes sont [12] : $h_{gl} = 28 \text{ W/m}^2\text{K}$ et $\lambda_e = 0.431 \text{ W/mK}$.

Les résultats de simulation numériques permettent de représenter les profils de températures à l'intérieur de l'adsorbeur et de déterminer la masse adsorbée et désorbée en fonction du temps durant la phase de désorption-condensation.

Les résultats de simulation sont portés sur les figures 1, 2 et 3 pour différentes températures de caloduc à savoir $T_{ca} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $90 \text{ }^\circ\text{C}$ et $100 \text{ }^\circ\text{C}$ et pour une température initiale du réacteur $T_i = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour des valeurs de T_{ca} et T_i données, on constate que l'allure des profils de températures est presque la même et que pour un instant donné, la température diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la paroi de caloduc. Ainsi, plus le réacteur est long, moins sont les pertes de chaleur et donc sont intenses les échanges. Donc on a intérêt à diminuer le rayon externe du réacteur et augmenter la longueur du réacteur. En chauffant la paroi du réacteur, la température du milieu poreux augmente et nous constatons l'existence d'un front de chaleur qui avance vers la surface latérale du réacteur. Cette élévation de température entraîne la vaporisation de l'ammoniac contenue dans les grains. Par conséquent, la masse adsorbée dans l'adsorbeur diminue en fonction du temps et tend vers une valeur constante. Les figures 4, 5 et 6 présentent l'évolution de la masse totale désorbée et adsorbée pour différentes valeurs de températures de caloduc T_{ca} et avec une température initiale de réacteur $T_i = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Ces figures montrent qu'une augmentation de T_{ca} diminue d'une façon appréciable le temps de la phase désorption-condensation. En effet pour une température de $T_{ca} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, la durée de la phase désorption condensation est de 50 mn, alors qu'il est de 25 mn pour $T_{ca} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui permet une diminution de 50 %. Ceci s'explique par le couplage réacteur caloduc qui permet une bonne transformation de flux, surfaces isothermes, et une très bonne adaptation du profil de température dans le réacteur. On a donc intérêt à augmenter la température de caloduc pour réduire le temps de la phase désorption- condensation et par conséquent le temps de cycle de production du froid.

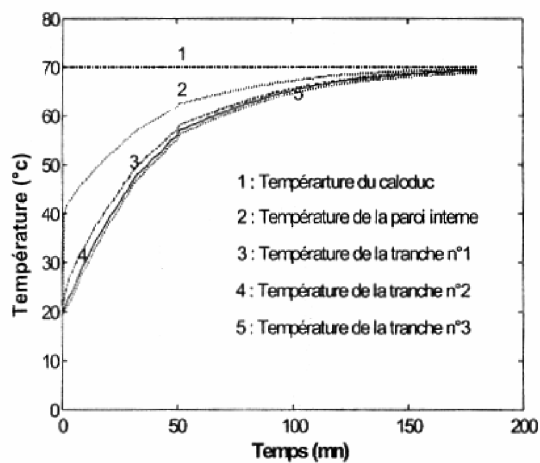


Fig. 1: $T_{ci} = 20\text{ °C}$ $T_{ca} = 70\text{ °C}$

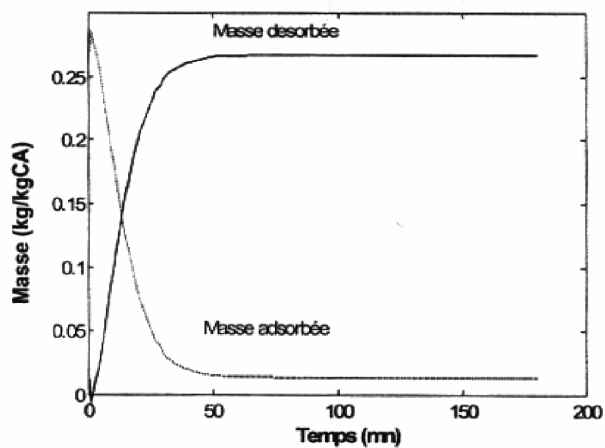


Fig. 4: $T_{ci} = 20\text{ °C}$ $T_{ca} = 70\text{ °C}$

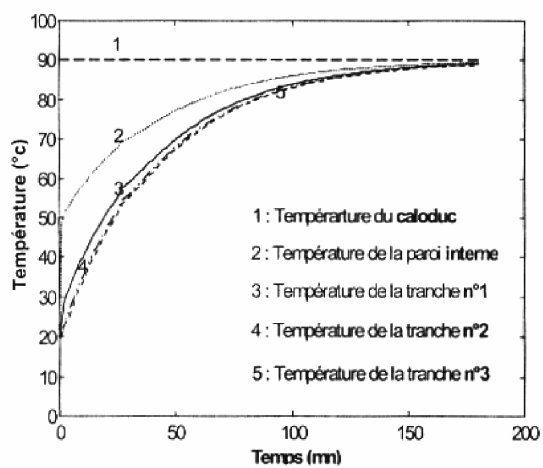


Fig. 2: $T_{ci} = 20\text{ °C}$ $T_{ca} = 90\text{ °C}$

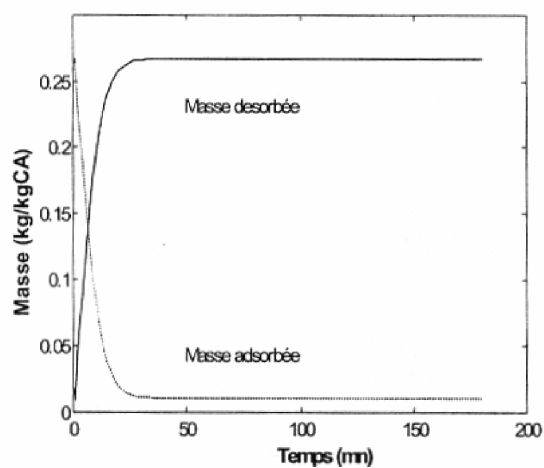


Fig. 5: $T_{ci} = 20\text{ °C}$ $T_{ca} = 90\text{ °C}$

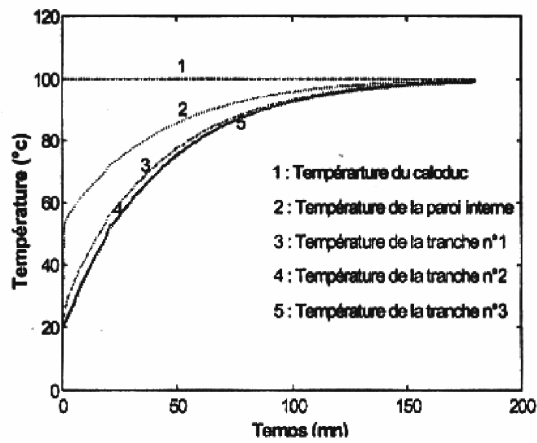


Fig. 3: $T_{ci} = 20\text{ °C}$ $T_{ca} = 100\text{ °C}$

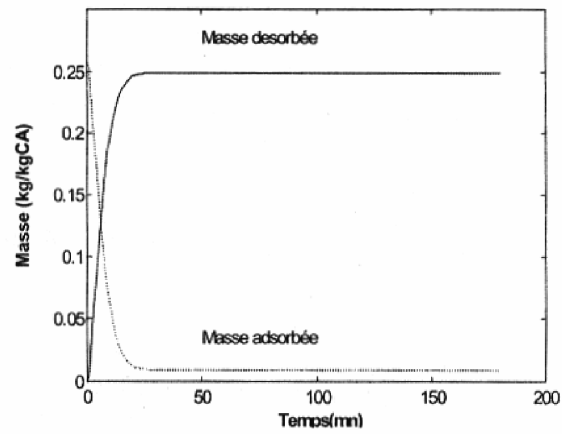


Fig. 6: $T_{ci} = 20\text{ °C}$ $T_{ca} = 100\text{ °C}$

2.3.3. CONCLUSION

Les résultats que nous avons obtenus suggèrent que l'utilisation du caloduc permette une bonne transmission des flux et une bonne adaptation du profil de température dans l'adsorbeur conduisant à une grande amélioration de l'efficacité du réfrigérateur. Le modèle que nous avons développé nous a également permis d'étudier l'influence de certains paramètres tels que la température du caloduc sur la cinétique de désorption-condensation et par conséquent sur la durée du cycle de production du froid.

CHAPITRE 3

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES MACHINES FRIGORIFIQUES A ADSORPTION SOLAIRE

3.1. Introduction :

Fantana et Schelle [6] ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711. Ce phénomène rend compte de la fixation de molécules de gaz (espèce adsorbable ou adsorbat) sur la surface du solide (adsorbant) au moyen de l'augmentation de la concentration des molécules de ce gaz à la surface du solide par rapport à la quantité totale initiale du gaz, sans modifier le volume de l'adsorbant.

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

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

Ce phénomène s'accompagne d'un dégagement de chaleur, il s'appelle chaleur isostérique d'adsorption. Il met en jeu deux types d'interactions : **(Figure 3.1.a)**

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

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

L'adsorption d'un gaz par un solide comporte trois phases: **(Figure 3.1.a)**

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

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

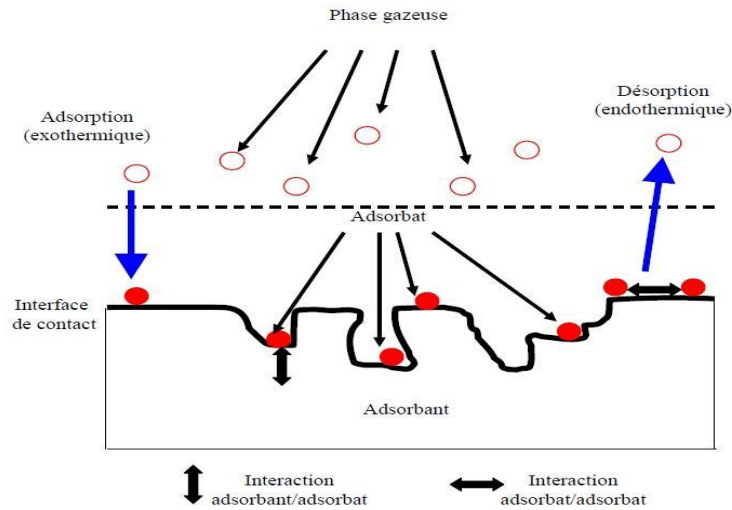


Figure 3.1.a : Phénomène d'adsorption

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

3.2. Choix du couples adsorbants / adsorbats

Il existe quatre principaux couples adsorbants / adsorbats utilisables pour produire du froid : Zéolithe / eau, Charbon actif / méthanol gel de silice / eau, et charbon actif / ammoniac.

Cependant, la sélection de ces derniers est essentielle car l'efficacité de la machine dépend de certaines caractéristiques physiques et chimiques prépondérantes, telles les conditions thermodynamiques (température et pression, ...etc.), la complexité dans la manipulation et les soucis environnementaux ...etc.

3.2.1. Définitions :

- A. **Adsorbant** : 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. **Le tableau n°2 donne les caractéristiques physiques des adsorbants.**

Adsorbants	Surface spécifique (m ² , g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gel de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5

Tableau n°2 caractéristiques physiques des adsorbants.

B. Adsorbat : Les adsorbats sont des matériaux qui ont des molécules de petite taille. Les trois adsorbats les plus utilisés sont le méthanol, l'eau et l'ammoniaque. Les caractéristiques les plus importantes des adsorbats sont: la chaleur latente, le volume spécifique, la pression de saturation, la stabilité avec l'adsorbant utilisée et l'impact sur l'environnement. **Tableau n°3 donne les propriétés thermodynamique des adsorbats.**

Réfrigérant	Température (°C)	Chaleur latente de vaporisation (KJ Kg ⁻¹)	Pression vapeur (bar)
EAU	0	2485	0.0063
	20	2442	0.0236
	40	2397	0.0747
Ammoniac	-30	1359	1.195
	-10	1296	2.909
	0	1262	4.294
	30	1146	11.665

Méthanol	-50	1190	0.01
	-10	1182	0.04
	30	1155	0.25

3.2.2. Critères du choix couples adsorbant/adsorbat

Le choix du couple adsorbant/adsorbat est très important. Il se fait en fonction des niveaux de température de l'utilisation frigorifique envisagée (réfrigération, conservation des aliments, climatisation, pompe à chaleur ou stockage d'énergie). Pour une application donnée, le choix du couple solide-gaz repose essentiellement sur le cycle thermodynamiques de fonctionnement du système.

A. Choix de l'adsorbant :

Les adsorbants sont souvent choisis en fonction de leurs capacités d'adsorption et leurs fortes conductivités thermiques. La capacité d'adsorption doit être plus élevée à basse température et à la pression d'équilibre dans l'évaporateur. Par contre, elle doit être faible à haute température du cycle associée à la pression d'équilibre dans le condenseur. Comme l'adsorption est un phénomène surfacique, le choix se porte sur l'adsorbant microporeux de plus grande surface spécifique (charbons actifs, zéolithes, gel de silice et alumines activées).

B. Choix de l'adsorbat :

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

- ☐ Avoir une forte chaleur latente de vaporisation.
- ☐ Une petite taille des molécules pour faciliter le phénomène d'adsorption.
- ☐ Non toxique, non inflammable et non corrosive.
- ☐ Une faible valeur de la pression de saturation (légèrement supérieure à la pression atmosphérique).
- ☐ Être facilement adsorbable à basse température et plus difficilement adsorbable à haute température.

Les adsorbants couramment utilisés dans les systèmes à adsorption peuvent être classés par ordre décroissant de la chaleur latente de vaporisation. Il s'agit de l'eau, l'ammoniac et les alcools primaires (méthanol, éthanol).

C. Critères thermodynamique :

Ce choix doit prendre en considération :

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

D. Critères technique :

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

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

E. Critères de sécurité :

Dans le choix de sécurité, deux paramètres fondamentaux sont à respecter :

- ☐ La toxicologie de chacun des éléments du couple (contrainte écologique).
- ☐ L'inflammabilité des éléments de la machine.

Conclusion :

Le choix d'un bon couple dépend aussi de l'application. Par exemple, le zéolithe/eau et le silicagel/eau sont préférables pour la réfrigération, le conditionnement de l'air et la conservation des produits pharmaceutiques. La température de régénération avec ces deux couples est un peu élevée.

Dans le cas où l'on veut obtenir des températures inférieures à 0 °C, il n'est plus possible d'utiliser l'eau comme adsorbat. L'utilisation de la zéolithe comme adsorbant avec le méthanol comme adsorbat n'est pas possible aussi, car une dissociation chimique du méthanol commence à se produire à des températures inférieures à 100 °C [7], ce qui bloque le processus d'adsorption.

Avec le charbon actif, cette dissociation est négligeable à des températures inférieures à 150 °C [8,9], ce qui est parfaitement approprié aux applications solaires de réfrigération. De plus, le charbon actif permet de cycliser une masse de méthanol plus grande que la zéolithe et conduit à un coefficient de performance thermique plus élevé [7].

Pour les applications de congélation, plusieurs études ont montré que les performances du couple charbon actif/méthanol sont supérieures à celles du couple charbon actif/ammoniac [10].

Néanmoins, la pression de travail dans le cas du méthanol est loin d'être idéale, ce qui nécessite des mises en œuvre en dépression difficiles à réaliser. Par ailleurs, le couple charbon actif/ammoniac nécessite des températures de régénération supérieures à 100 °C [12,11]. Donc, il est difficile d'atteindre ces températures avec un capteur solaire plan simple.

F. Meunier [10] a étudié la performance des couples charbon actif/méthanol, zéolithe/eau et autres couples. Les résultats trouvés ont montré que le charbon

actif/méthanol est le meilleur couple pour les applications solaires en raison de son haut coefficient de performance thermique et sa basse température de régénération par rapport aux autres couples.

Donc, il est évident que notre choix soit porté sur le couple charbon actif/méthanol dans notre étude.

3.3. Thermodynamique de l'adsorption

3.3.1. Modes de représentations

L'état thermodynamique d'un couple adsorbant-adsorbat est caractérisé par une relation bivariante entre trois grandeurs: masse, pression et température (m , P et T). A l'équilibre, la relation bivariante peut s'exprimer par: **Figure (3.3.a)**

- ✓ **L'isotherme d'adsorption $T(m, P)$** : où l'on porte la masse de soluté (m) adsorbe par l'unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante.
- ✓ **L'isobare d'adsorption $P(m, T)$** : qui traduisent les variations de m en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbat dans la phase gazeuse.
- ✓ **L'isostère d'adsorption $M(P, T)$** : qui donnent la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse en fonction de la température à masse adsorbée constante.

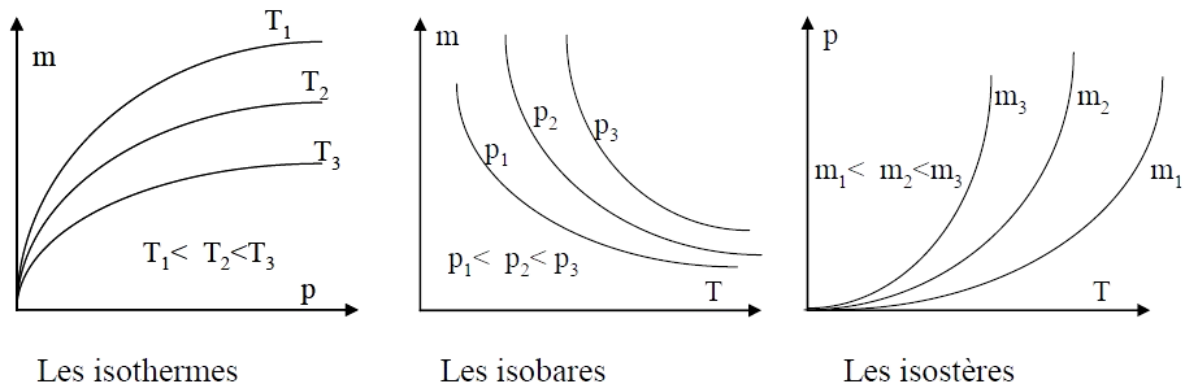


Figure 3.3.a : Représentation graphique des équilibres

3.3.2. Les isothermes

On constate que la quantité de gaz adsorbée diminue lorsque la température augmente; par contre cette quantité augmente avec la pression.

De façon pratique, pour l'étude des systèmes frigorifiques à adsorption, on utilise les isothermes d'adsorption, qui représentent, en fonction de la pression de vapeur, la quantité de gaz adsorbée par kilogramme d'adsorbant à température donnée: $m = f(p)$. Les isothermes d'adsorption présentée ont des formes variables et peuvent être regroupées en cinq types, présentés dans **la Figure (3.3.b)**.

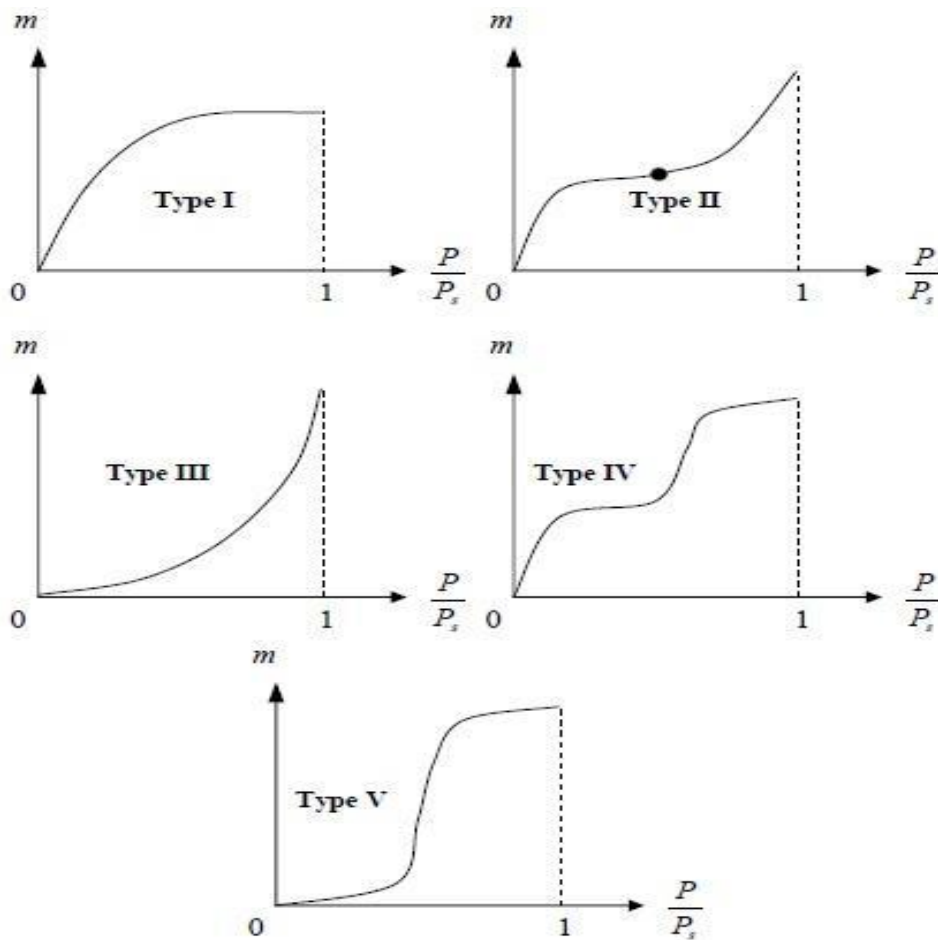


Figure 3.3.b : les types isothermes d'adsorption

Type I : L'isotherme de type I est la plus simple et la plus complète, elle est typique d'un adsorbant microporeux; puisque les diamètres des micropores sont de même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de gaz où les pores se remplissent même aux faibles pressions [13]. Elle fournit une bonne estimation du volume total de micropores du solide et elle représente le cas d'une adsorption en couche monomoléculaire d'adsorbat [12].

Cette isotherme aussi traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant, elle est entièrement réversible surtout le domaine de pression [14].

Type II : C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des surfaces non microporeuses [15] ou ayant des macropores (diamètre supérieur à 500 Å environ [13]), elle est caractéristique d'une supériorité de l'attraction par l'adsorbant vis-à-vis des attractions intermoléculaires de l'adsorbat [12].

Type III: Ce type est relativement rare, il représente le cas où l'interaction adsorbant/adsorbat est faible par rapport aux interactions adsorbat/adsorbat, mais suffisante pour accroître la tendance des molécules à s'accumuler à la surface de

l'adsorbant [12]. Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels. Cette isotherme est caractérisée par une énergie d'adsorption égale au minimum de l'énergie de liquéfaction du gaz [13].

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

Type IV et V : Les isothermes de type IV et V leurs parties initiales sont analogues à celles des types II et III, respectivement. Elles sont caractérisées par des interactions adsorbant/adsorbat respectivement, fortes et faibles, mais les parties supérieures sont caractérisées par l'existence des pores et des capillaires dans l'adsorbant qui se remplissent à une pression plus faible que la tension de vapeur saturante à la température considérée [12].

3.3.3. Les théories de l'adsorption

A. Théorie de LANGMUIR

Moyennant les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites sont identiques.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire.
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

LANGMUIR a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme :

$$(1) \frac{m}{m_{\infty}} = \frac{K_L P}{1 + K_L P}$$

Où K_L est une fonction de la température et de l'enthalpie d'adsorption d'une molécule de soluté. Les sites étant considérés comme isoénergétiques et les molécules adsorbées parfaitement indépendantes les unes des autres, cette enthalpie d'adsorption est donc constante.

m est la masse de soluté adsorbé à la pression partielle P par l'unité de masse d'adsorbant frais. et m_{∞} est la masse qui serait adsorbée si toute la surface était complètement recouverte par une couche monomoléculaire de soluté.

L'équation de LANGMUIR représente assez convenablement les isothermes de type I.

Si la pression partielle P est très faible, l'équation **(1)** s'écrit :

$$(2) \quad m = m_{\infty} K_L P$$

L'isotherme est ainsi linéaire et on retrouve la loi d'HENRY.

Si P est très grande, alors $m \approx m_{\infty}$ et la quantité adsorbée devient indépendante de la pression partielle.

Dans l'intervalle de pression intermédiaire, on peut écrire l'équation de LANGMUIR sous la forme :

$$(3) \quad \frac{P}{m} = \frac{1}{K_L m_{\infty}} + \frac{P}{m_{\infty}}$$

Si l'on porte P/m en fonction de P à température constante, on obtient une droite de pente $1/m_{\infty}$ et d'ordonnée à l'origine $1/(K_L m_{\infty})$, ce qui permet de déterminer K_L et m_{∞} .

B. Isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) [10]:

Elle est basée sur l'hypothèse que l'adsorbant est recouvert de couches multimoléculaires (multicouches), ces auteurs ont utilisé le postulat de Langmuir en supposant que :

La chaleur d'adsorption dégagée à chaque couche, exceptée pour la monocouche, est égale à la chaleur molaire de condensation.

Excepté pour la monocouche, les conditions d'évaporation-condensation à la surface libre sont identiques.

A la pression de saturation P_s , l'adsorption est entièrement due à la condensation capillaire.

Ce modèle fait intervenir un recouvrement par superposition de couches et est décrit par l'équation suivante, proposée par B.E.T [16]:

$$(4) \quad \frac{P_v}{V(P_s - P_v)} = \frac{1}{V_0 C_B} + \frac{(C_B - 1)P_v}{V_0 C_B P_s}$$

Où

P_v : pression de vapeur de l'adsorbat mesurée (kPa).

P_s : pression de saturation à la température mesurée (kPa).

C_B : constante de B.E.T, fonction de la chaleur d'adsorption.

V_0 : est le volume maximal adsorbable (m^3).

V : est le volume adsorbé (m^3).

Cette équation sert essentiellement pour la détermination de la surface spécifique et de la valeur de V_0 à partir de la représentation linéarité $\frac{P_v}{V(P_s - P_v)}$

en fonction de P_v/P_s .

La figure (3.3.c) représente l'équation du BRUNAUER, EMMET et TELLER.

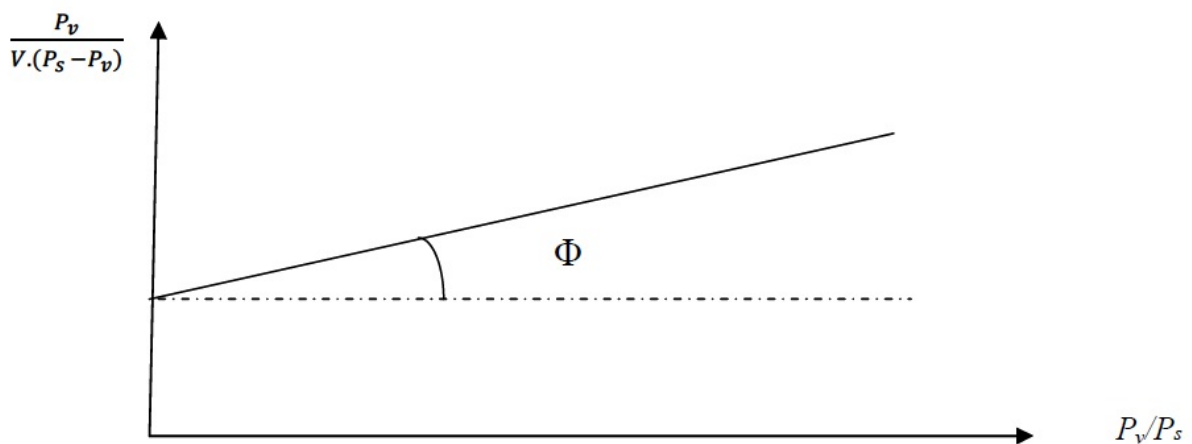


Figure (3.3.c) : Représentation de l'équation du BRUNAUER, EMMET et TELLER.

On calcule ainsi le volume maximal absorbable V_0 et la constante C_B du couple utilisé à partir de la droite de pente et d'ordonnée à l'origine respectivement :

$$(3.1) \tan \varphi = \frac{C_B - 1}{V_0 - C_B}$$

$$(3.2) Y_0 = \frac{1}{V_0 C_B}$$

3.3.4. Le modèle descriptive du transfert de chaleur et masse :

Le modèle qui décrit le transfert de chaleur et masse dans un réacteur solaire au cours du temps sera basé sur les hypothèses simplificatrices suivantes [17], [18] :

- ✓ Le milieu poreux est traité comme un milieu unique équivalent : les trois phases (solide (s), adsorbée (a) et gazeuse (g)) sont considérées à une température unique équivalente T , le milieu poreux est caractérisé donc par une conductivité thermique équivalente λ_e .
- ✓ Echange de chaleur par convection du au transfert de l'ammoniac gazeux est négligeable.
- ✓ Résistance au transfert de masse dans les micro- et les macro-pores et dans les espaces interstitielles négligeable.
- ✓ Perte de charge négligeable ($\nabla P=0$).
- ✓ Le transfert de chaleur est supposé bidimensionnel.

Le processus de transfert de chaleur et de masse dans chaque tube peut être décrit par le système d'équations aux dérivées partielles suivantes :

1. Equation générale de transfert de chaleur et masse dans le milieu poreux (charbon actif /méthanol) :

(3.3)

$$\left(\rho_s c_s (1 - \varepsilon) + (\varepsilon - \alpha) \rho_g c_g + \rho_a c_a\right) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_e \Delta T + \frac{\partial}{\partial t} \left[(\varepsilon - \alpha) \rho_g \right] \frac{P}{\rho_g} + \rho_{app} \frac{\partial m_a}{\partial t} \frac{P}{\rho_a} +$$

ρ_i et c_i sont respectivement la densité et la chaleur spécifique de la phase i , α la fraction volumique de la phase adsorbée, ε et ρ_{app} sont la porosité et la masse volumique apparente du charbon actif et ΔH_{ads} la chaleur isostérique d'adsorption (KJ/Kg).

Pour décrire la loi de variation de la masse adsorbée m_a (Kg/Kg-CA) en fonction de la température (T) et de la pression (P), dans le travail de Ahmed AL MERS et Abdelaziz MIMET, ils ont retenu le modèle d'adsorption de WILSON [17,18] pour sa parfaite description de l'adsorption de l'ammoniac sur charbon actif .

2. Equation de transfert de chaleur dans les parties métallique du réacteur (paroi, ailettes) :

$$(3.4) \rho_m c_m \frac{\partial T_m}{\partial t} = \lambda_m \Delta T_m$$

3. Equation de bilan global pour la surface absorbante du capteur :

$$(3.5) - \lambda_m \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R2} = \frac{2}{\pi} a_p G(t) + h_{cv} (T_{am} - T) + \varepsilon_b \sigma (T_{am}^4 - T^4)$$

Où ε_b est l'émissivité de l'adsorbeur, $G(t)$ le flux solaire (w/m^2), a_p coefficient d'adsorption des rayonnements solaires du capteur et h_{cv} ($\text{w/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$) le coefficient d'échange par convection avec l'ambiance supposé à la température T_{am} .

Remarque : pour la validation du modèle ce système d'équation complété par les conditions initiales et aux limites forme un système d'équations fortement non linéaires et couplées .La résolution est effectuée par la méthode de différences finies utilisant le schéma implicite.

CHAPITRE 4

ETUDE D'UNE MACHINE FRIGORIFIQUE A ADSORPTION SOLAIRE

4.1. Rappel sur le rayonnement solaire

4.1.1. Introduction

Le rayonnement solaire subit un certain nombre d'altérations et d'atténuations aléatoires en traversant l'atmosphère; réflexion sur les couches atmosphériques, absorption moléculaire, diffusion moléculaire et par les aérosols (la poussière, les gouttelettes...).

Au niveau du sol, à cause de la diffusion, une partie du rayonnement est diffusée, l'autre partie est dite directe. Le rayonnement global est par conséquent la somme du rayonnement direct et du rayonnement diffus.

Notre étude concerne la région de RABAT, située au Nord-ouest du MAROC et de Coordonnées géographiques: latitude (34°et 00'47'') Nord, longitude (6°et 49'57'').

4.1.2. Calcul du rayonnement Solaire

A. Le rayonnement direct

L'expression du rayonnement direct est donnée par l'expression [19] :

$$(4.1) I_{dir} = I_c * \tau_{dir} * \cos(i)$$

Où :

i : Angle incidence(°)

I_c : Constante solaire (W / m²)

τ_{dir} : la transmissivité totale de la couche atmosphérique dont l'expression est [19] :

$$(4.2) \tau_{dir} = a * \exp\left(\frac{-b}{\sin(h)}\right) * \frac{P_{atm}}{1000}$$

a et b : coefficients traduisant les troubles atmosphériques (le tableau 4.1)

	Ciel pur Condition	Normale	Zones
A	0.87	0.88	0.91

B	0.17	0.26	0.43
---	------	------	------

Tableau 4.1 : les coefficients traduisant les troubles atmosphériques (Equation 2)

B. Le rayonnement diffus

Le flux diffus reçu par la surface du capteur se caractérise par deux composantes du flux à savoir :

Le rayonnement diffus par la voûte céleste [19] :

$$(4.3) \quad I_{dif} = I_c \times \sin \sin(h) \times (0.271 - 0.2939 \times \tau_{dir}) \times \frac{(1 + \cos \cos(\beta))}{2}$$

Où :

h : Hauteur du soleil (°)

β : Coefficient d'affinité

Le rayonnement diffus par le sol [19] :

(4.4)

$$I_{difs} = \rho \times (I_c \tau_{dir} \times \sin \sin(h) + I_c \times \sin \sin(h) (0.271 - 0.2939 \times \tau_{dir}))$$

Où :

ρ : Albedo

C. Le rayonnement global reçu par le capteur solaire [19] :

$$(4.5) \quad I_g = I_{dir} + I_{dif} + I_{difs}$$

4.2. Définition des performances d'une machine frigorifique à adsorption solaire

L'évaluation des performances de la machine est déterminée à partir des grandeurs suivantes Q_e , E_u , E et COP où :

Q_e : est la quantité de chaleur extraite de l'évaporateur

$$(4.6) Q_e = M_a L - M_d C_p (T_c - T_e)$$

M_a : masse de réfrigérant adsorbée [Kg]

L : chaleur latente de vaporisation du réfrigérant [J Kg⁻¹]

M_d : masse de réfrigérant désorbée [Kg]

C_p : chaleur spécifique du réfrigérant [J Kg⁻¹ K⁻¹]

T_c : température du condenseur [K]

T_e : température de l'évaporateur [K]

Le premier terme Q_e correspond au froid produit à l'évaporateur lors de l'évaporation de M_a . Le deuxième terme de Q_e correspond à la chaleur sensible du réfrigérant pour l'amener de T_c à T_e .

E_u : est l'irradiation nécessaire pour effectuer la désorption augmentée de la chaleur sensible des différents composants du capteur.

$$(4.7) E_u = A_{av} \int_{\text{lever du soleil}}^{\text{fin de la désorption}} G(t) dt$$

E : est l'irradiation reçue par la face avant du capteur

$$(4.8) E = A_{av} \int_{\text{lever du soleil}}^{\text{couché de soleil}} G(t) dt$$

Où :

A_{av} : surface avant du capteur [m²]

$G(t)$: irradiance reçue par la face avant du capteur [W. m⁻²]

Le coefficient de performance thermique COP_{th} et le coefficient de performance solaire COP_{sol} sont donnés par les relations suivantes :

$$(4.9) COP_{sol} = \frac{Q_e}{E}$$

$$(4.10) COP_{th} = \frac{Q_e}{E_u}$$

Le rendement de captation est donnée par :

$$(4.11) \quad = \frac{E_u}{E} = \frac{COP_{Sol}}{COP_{th}}$$

4.3. Exemples Résultats expérimentaux

4.3.1. Simulation du fonctionnement d'une machine frigorifique à adsorption solaire à partir d'un modèle d'optimisation

Dans le cadre de l'optimisation d'une machine frigorifique à adsorption, une étude d'une machine frigorifique simple utilisant le couple Charbon actif / Méthanol. Pour ce faire, nous avons et d'autre part sur certaines considérations visant à assurer une optimisation telles que les propriétés du couple adsorbant/adsorbat choisi, où nous avons utilisé les équations de données expérimentales disponibles dans la littérature.

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

- L'effet de température de condensation sur le fonctionnement.
- L'effet de température d'évaporation sur le fonctionnement.

Parmi les résultats obtenus dans le cadre d'optimisation nous les présentons dans les **Figures (4.3.a /4.3.b/4.3.c/4.3.d)**

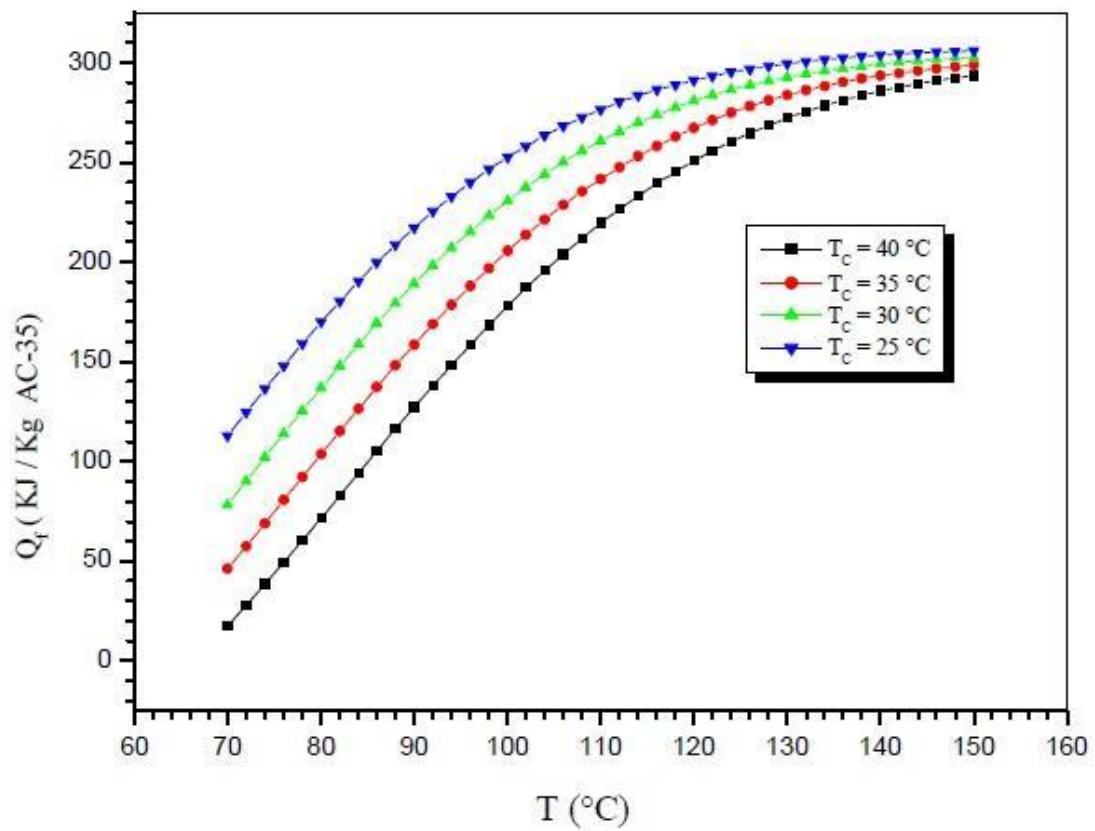


Figure 4.3.a : Influence de la température de condensation sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f ($T_a = 25^\circ\text{C}$, $T_e = 0^\circ\text{C}$)

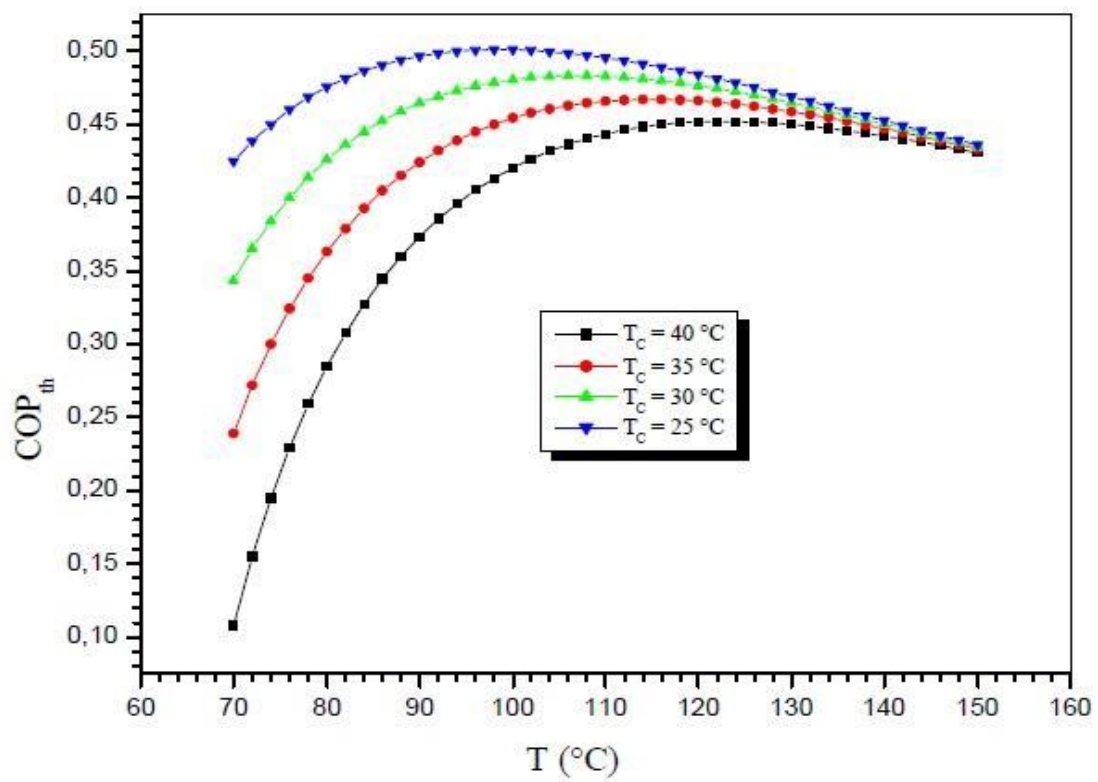


Figure 4.3.b : Influence de la température de condensation sur le coefficient de performance COP ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_e = 0\text{ °C}$)

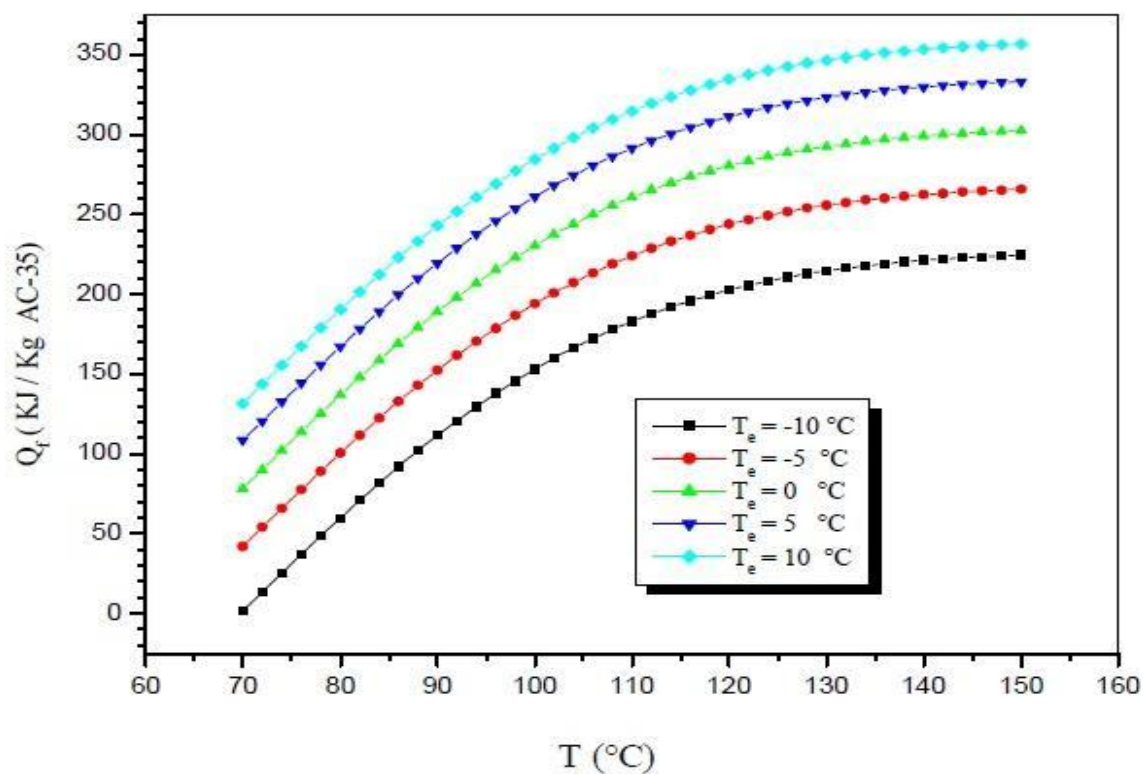


Figure 4.3.c : Influence de la température d'évaporation sur la quantité de froid produite à l'évaporateur Q_f ($T_a = 25\text{ °C}$, $T_c = 30\text{ °C}$)

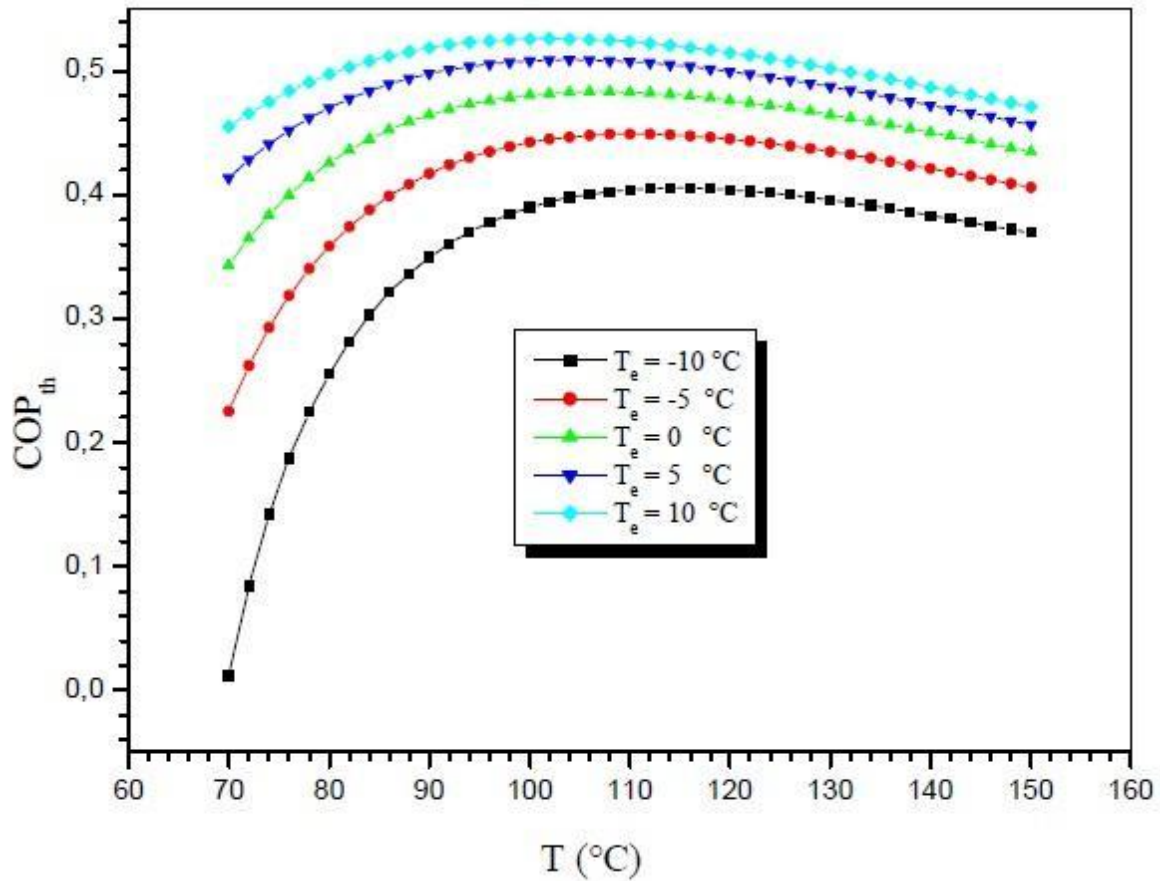


Figure 4.3.e : Influence de la température d'évaporation sur le coefficient de performance COP ($T_a = 25^\circ\text{C}$, $T_c = 30^\circ\text{C}$)

Conclusion : les résultats ont montré que le COP est une fonction décroissante de la température de condensation T_c , pour le couple charbon actif AC-35/méthanol et les conditions de fonctionnement suivantes: $T_a = 25^\circ\text{C}$, $T_e = -10^\circ\text{C}$ et $70^\circ\text{C} < T_g < 140^\circ\text{C}$.

Et que le COP est une fonction croissante de la température d'évaporation T_e , pour le couple charbon actif AC-35/méthanol et les conditions de fonctionnement suivantes: $T_a = 25^\circ\text{C}$, $T_c = 30^\circ\text{C}$ et $-20^\circ\text{C} < T_g < 10^\circ\text{C}$.

4.3.2. Etude expérimentaux d'une machine frigorifique à adsorption solaire

Etude d'une machine frigorifique à adsorption solaire simple utilisant le couple Charbon actif / Méthanol dans le site de Rabat. **Figure 4.3.f**

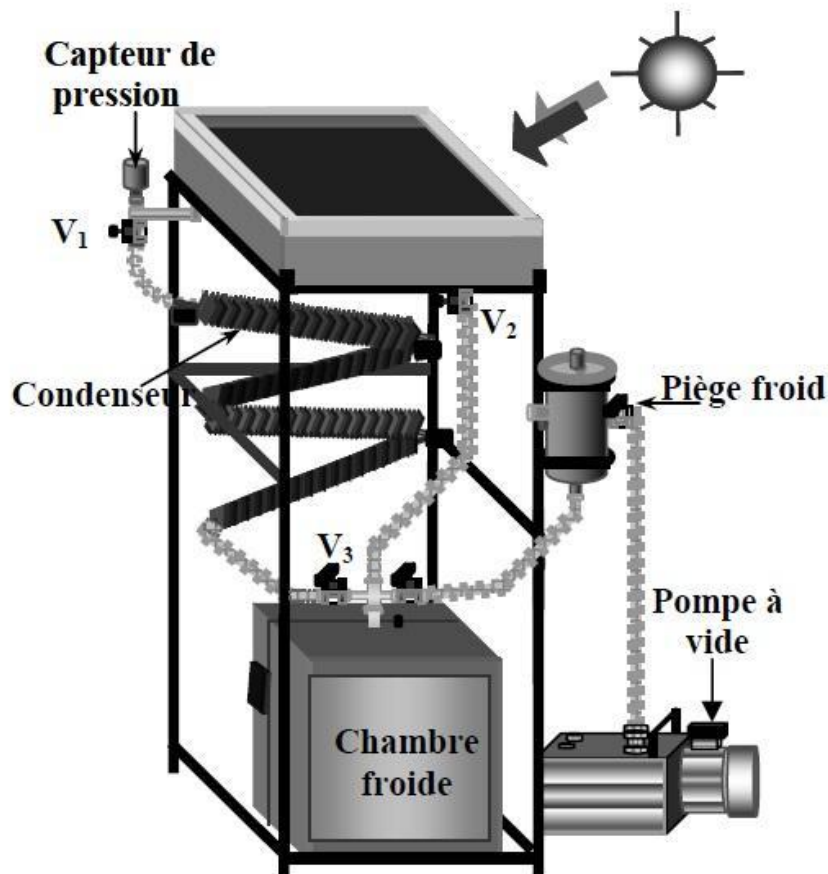


Figure 4.3.e : Description d'une machine frigorifique à adsorption solaire

Parmi les résultats expérimentaux obtenus dans les principaux travaux [20] nous présentons ceux relatifs au fonctionnement d'une machine frigorifique à adsorption simple sans caloduc durant le mois d'Avril 2004. **Tableau 4.2** montre que les températures à l'évaporateur peuvent atteindre $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une température ambiante moyenne de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ environ et une journée bien ensoleillée (journée du 4 Avril 2004). [20]

Lorsque la journée présente des passages nuageux les performances du réfrigérateur restent bonnes et le réfrigérateur produit du froid permettant d'obtenir des écarts de températures de plus de 16°C (journée du 8 Avril 2004).

Tableau 4.2 caractéristiques climatiques pour la séquence d'Avril 2004

Jour	Irradiation journalière reçue par le capteur (Kj / m²)	Température ambiante moyenne journalière (°C)	Température minimale atteinte par l'évaporateur (°C)	M _d (g)	M _a (g)	COP (%)	Etat du ciel
2	24329	15.10	-8.6	931.5	913.5	5.7	Passage nuageux
3	27923	15.20	-8.1	1044	1044	5.7	Clair
4	25509	16.68	-8.4	1102	1305	7.8	Clair
5	24086	20.47	-3.6	826.5	1029.5	6.5	Nuages A midi
7	24197	21.47	-2.6	1131	841	5.3	Passage nuageux
8	17282	18.75	4.0	0	391.5	3.5	Pluie + éclaircies
9	11596	16.36	6.2	0	130.5	1.7	Pluie
10	23455	15.75	-2.8	679	638	4.1	Pluie + éclaircies
11	28380	15.27	-11.2	1174.5	1305	7	Clair
12	28094	14.78	-9.0	971.5	1116.5	6.1	Clair
13	26945	16.50	-5.8	631.6	967.5	5.5	Clair
14	23831	16.56	-1.6	435	652.5	4.2	Nuage+éclaircie
15	11680	15.61	5.8	0	275.6	3.6	Pluie + Orages

On remarque (**tableau 4.2**) qu'il ya production de froid même pour les jours avec les irradiances solaires très faibles où la masse désorbée est nulle. La quantité de masse adsorbée est souvent plus importante que celle adsorbée à l'exception des jours où la température ambiante journalière est élevée (7 Avril).

Tableau 4.2 montre qu'aussi le COP varie entre 2% et 8% pour la séquence des jours présentée dans ce travail .Il est supérieure à 5% quand l'irradiation solaire est supérieure à 24 000 KJ/m².

Evolution de l'irradiation reçue par le capteur et celle de la température ambiante moyenne du mois Aout 2004 (le 29 Aout 2003)

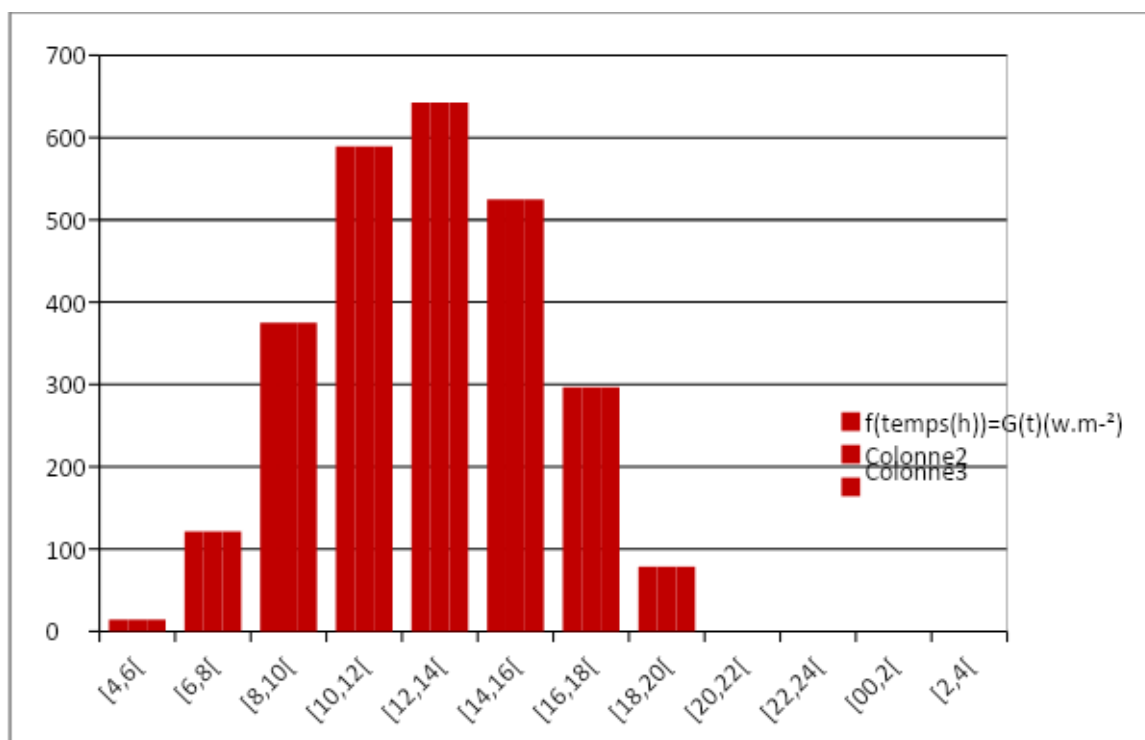


Figure 4.3.f : Evolution de l'irradiation reçue au cours du temps

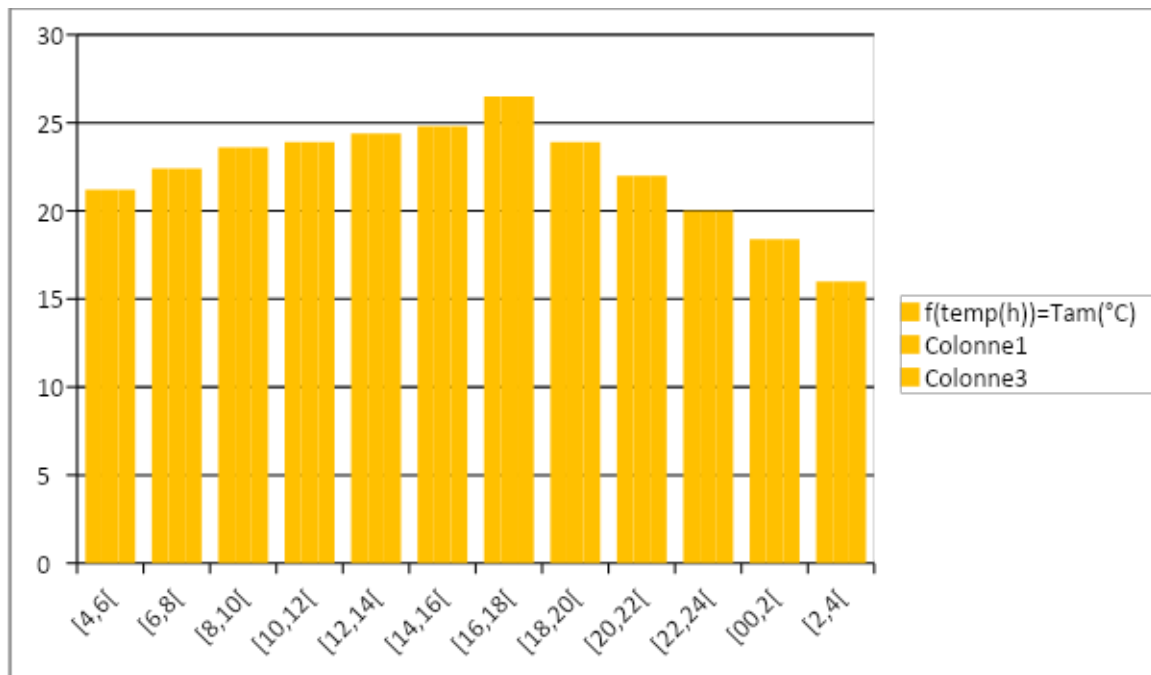


Figure 4.3.g Evolution de la temperature ambiante moyenne au cours du temps

Conclusion : quand la température ambiante journalière augmente, le flux solaire global reçu par le capteur de la machine frigorifique augmente aussi, cela donne une grande production de froid dans ces conditions. Le coefficient de performance dépend de manière importante de l'état du ciel c.-à-d. du flux solaire reçue.

Conclusion Générale

Dans ce travail nous avons étudié une machine frigorifique à adsorption solaire pour la production de froid par énergie solaire durant la période estivale (mars, Avril, mai, juin, juillet et août) à Rabat. Du faite de l'intérêt qu'elle présente pour le développement de nouvelle machine de remplacements des machines classiques.

A partir des résultats obtenus on peut tirer les conclusions suivantes :

- L'introduction d'un caloduc au niveau du réacteur permet d'améliorer les propriétés de transfert de chaleur et de masse.
- Le couple Charbon actif/Méthanol est un couple qui s'adapte le mieux aux machines à adsorption.
- L'augmentation de la température d'évaporation diminue le coefficient de performance et la production frigorifique.
- L'augmentation de la température de condensation augmente le coefficient de performance et la production frigorifique.
- L'augmentation de l'irradiation reçue par le capteur solaire entraine l'augmentation du coefficient de performance et la production frigorifique.

Mots clés : Adsorption, couple adsorbant/adsorbat, capteur solaire, Caloduc, irradiation.

REFERENCES



[1] D.M.RUTHVEN," Principles of Adsorption & Adsorption processes ", Wiley Interscience Publication, (1984).



[2] L.LUO, "Etude thermodynamique et thermique de machine à cycle inverse à adsorption", Thèse de Doctorat INPL, Nancy, (1991).



[3] M.CHAHID, "Contribution à l'étude des machines thermiques à adsorption", Thèse de 3^{ème} cycle, INPL, (1985).



[4] D. Zejli, R. Benchrifa, A. Bennouna, O. K.Bouhelal, Analyse énergétique et entropique de la régénération de chaleur dans d'une machine frigorifique à adsorption. Revue de mécanique appliquée et théorique, Vol. 1, 4, pp 253- 268, 2003.



[5] A. EL Almers, étude du transfert de chaleur et de masse dans un lit fixe de charbon actif réagissant par adsorption avec l'ammoniac – application à la modélisation d'une machine frigorifique solaire, thèse de Doctorat, Tetouan, 2002.



[6] S. T. GREGG and K. W. SING, adsorption surface area and porosity, 2nd ED. Academic press, London, 1977.



[7] F. Mhiri, S. El Golli, Etude d'un réfrigérateur solaire à adsorption solide avec le couple charbon actif- méthanol. Rev. Gen. Therm., Vol 35, pp 269-277, 1996.



[8] E. Passos, Etude des couples Charbon actif – Méthanol et de leur application à la réfrigération solaire PhD. Thesis, federal Polytechnic College of Lausanne, Switzerland, 1986.



[9] A. P. F. Leite, M. Daguenet, Performance of a new solid adsorption ice maker with solar energy regeneration, Energy. Convers. Manag., Vol. 41, pp 1625 - 1647, 2000.



[10] F. Meunier, theoretical performance of solid adsorbent cascading using the zeolithe/ water and active carbon/methanol pairs: four cases studies, heat recov. Sys., 6(6), PP 491-498, 1988.



[11] A. Almers, A. Mimet, Numerical study of heat and mass transfer in adsorption porous medium heated by solar energy : Boubnov Galerkin method , Heat mass transfer Vol. 41, pp 717 - 723, 2005.



[12] A Mimet. Etude théorique et expérimentale d'une machine frigorifique à adsorption d'ammoniac sur charbon actif, thèse de doctorat. FPMS Mons, Belgique 1991.



[13] Chems. Eddine Chitour, physico-chimie de surfaces, Vol 2, les interfaces gaz –solide et liquide-solide.



[14] G. Coudrec, Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux, thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.



[15] E. Passos, Etude des couples Charbon actif – Méthanol et de leur application à la réfrigération solaire PhD. Thesis, federal Polytechnic College of Lausanne, Switzerland, 1986.



[16] M. Diny, Thèse de doctorat, " Etude du fonctionnement d'une machine frigorifique a adsorption - modélisation des transferts de chaleur et de masse et optimisation du fonctionnement de la machine", Université Henri Poincare, Nancy 1, (1996).



[17] A.AL MERS, Thèse de Doctorat, Étude de transfert de chaleur et de masse dans un lit fixe de charbon actif réagissant par adsorption avec l'ammoniac –Application à la modélisation d'une machine frigorifique, FST, Tétouan(Maroc)(2002).



[18] A. *MIMET* and J. *BOUGARD*,1998, Heat and Mass Transfer in Cylindrical porous Medium of activated Carbon and Ammonia, Recent Advances in Problems of Flow and Transport in Porous Media, pp.153-163, Kluwer Academic publisher, J.M.Crolet (eds).



[19] SOTEHI OUALID," étude et analyse de l'influence de l'écart de température entre l'absorbeur et la vitre sur les performances d'un capteur plan », thèse du magister, département génie climatique, année 2007.



[20] Lemmini F, ' 'Contribution à l'étude de la réfrigération solaire par adsorption : simulation numérique du stockage de froid sur une année ', Thèse de Doctorat d'Etat Faculté des sciences de rabat (1990).