



**Collège des Sciences et Technologies pour l'Energie et
l'Environnement – STEE**

Campus de la Côte Basque

Licence Physique – Chimie

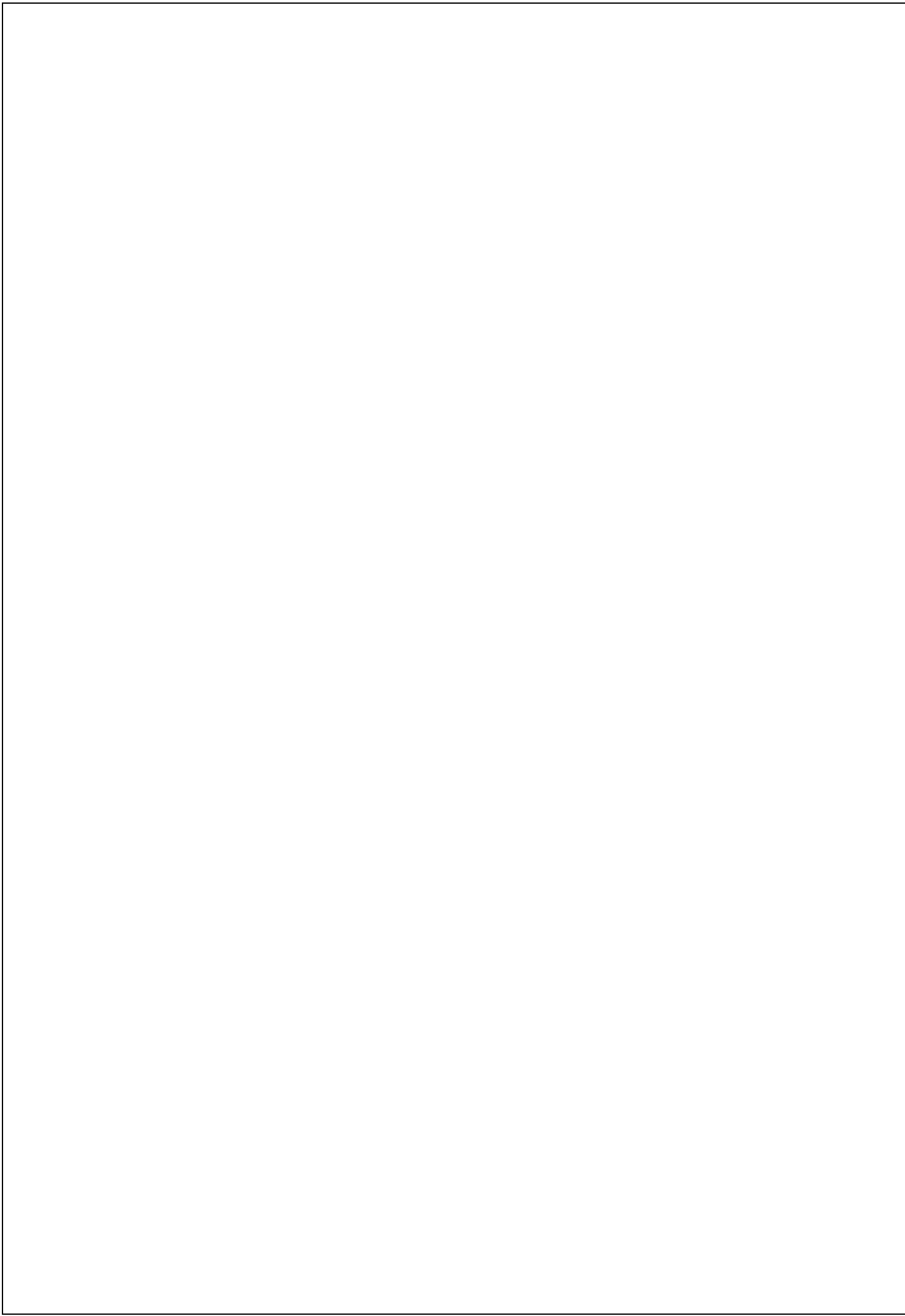
**Modélisation et simulation numérique de courbe de
percée d'une colonne d'adsorbant**

-

IBAR Thomas

Stage effectué du 1^{er} avril au 24 mai 2019 au Laboratoire des Fluides
Complexes et leurs Réservoirs (LFCR),

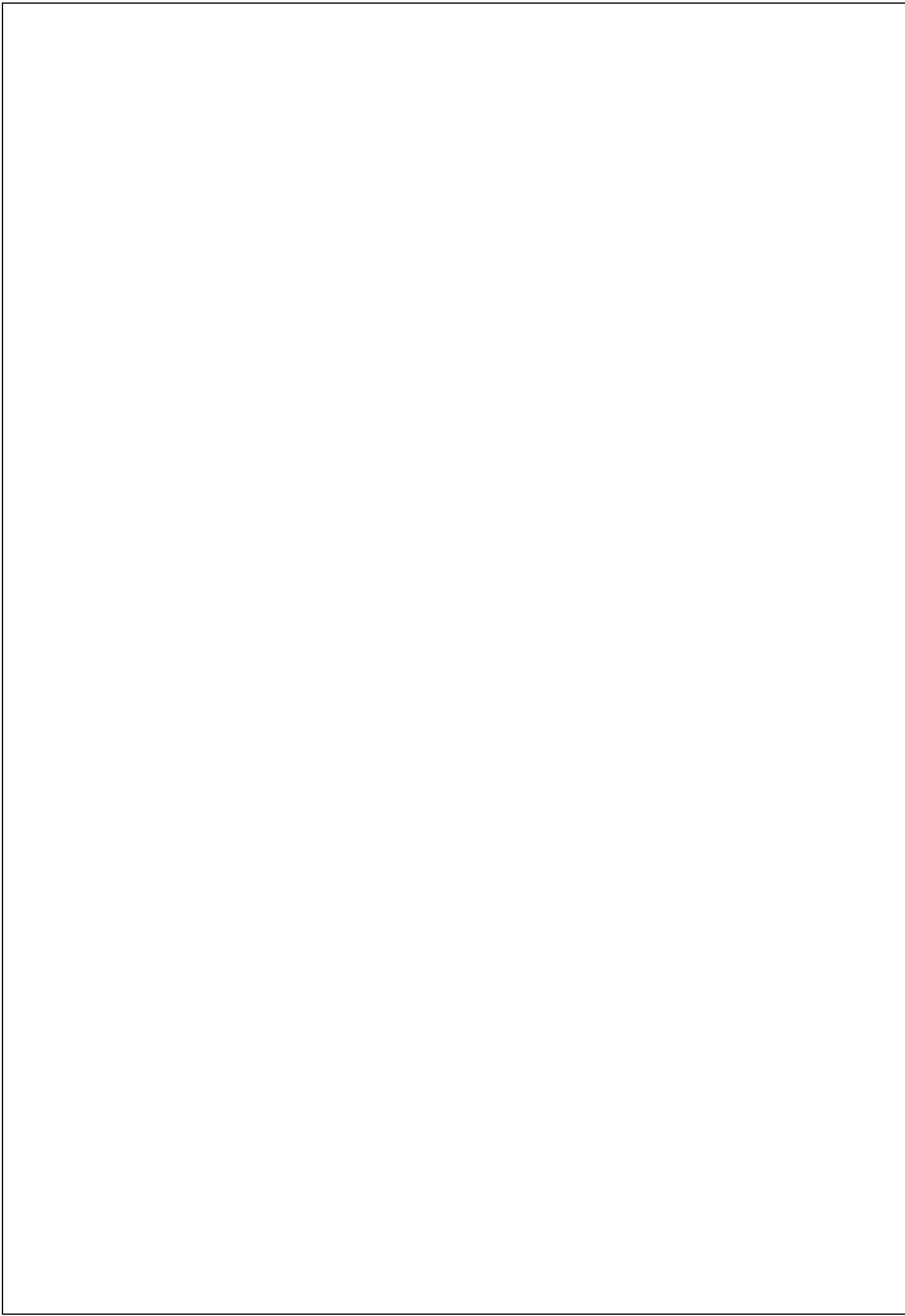
Sous la direction de Mr Mocho Pierre



Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur MOCHO Pierre, mon maître de stage tout d'abord d'avoir accepté que je fasse mon stage sous sa direction. Ces huit semaines ont été très riches, j'ai appris beaucoup de choses grâce à sa patience, sa disponibilité et ses explications. La porte de son bureau était toujours ouverte en cas de besoin. Cela m'a été d'une grande aide et m'a permis d'avancer dans mon travail.

Je voudrais également remercier toute l'équipe pédagogique pour toute la théorie mais également l'écoute et les précieux conseils donnés. Cela a permis un apprentissage de qualité tout en gardant un esprit convivial. Ces connaissances m'ont aidé durant mon stage où je devais utiliser des notions étudiées en cours et les mettre en pratique.



Résumé

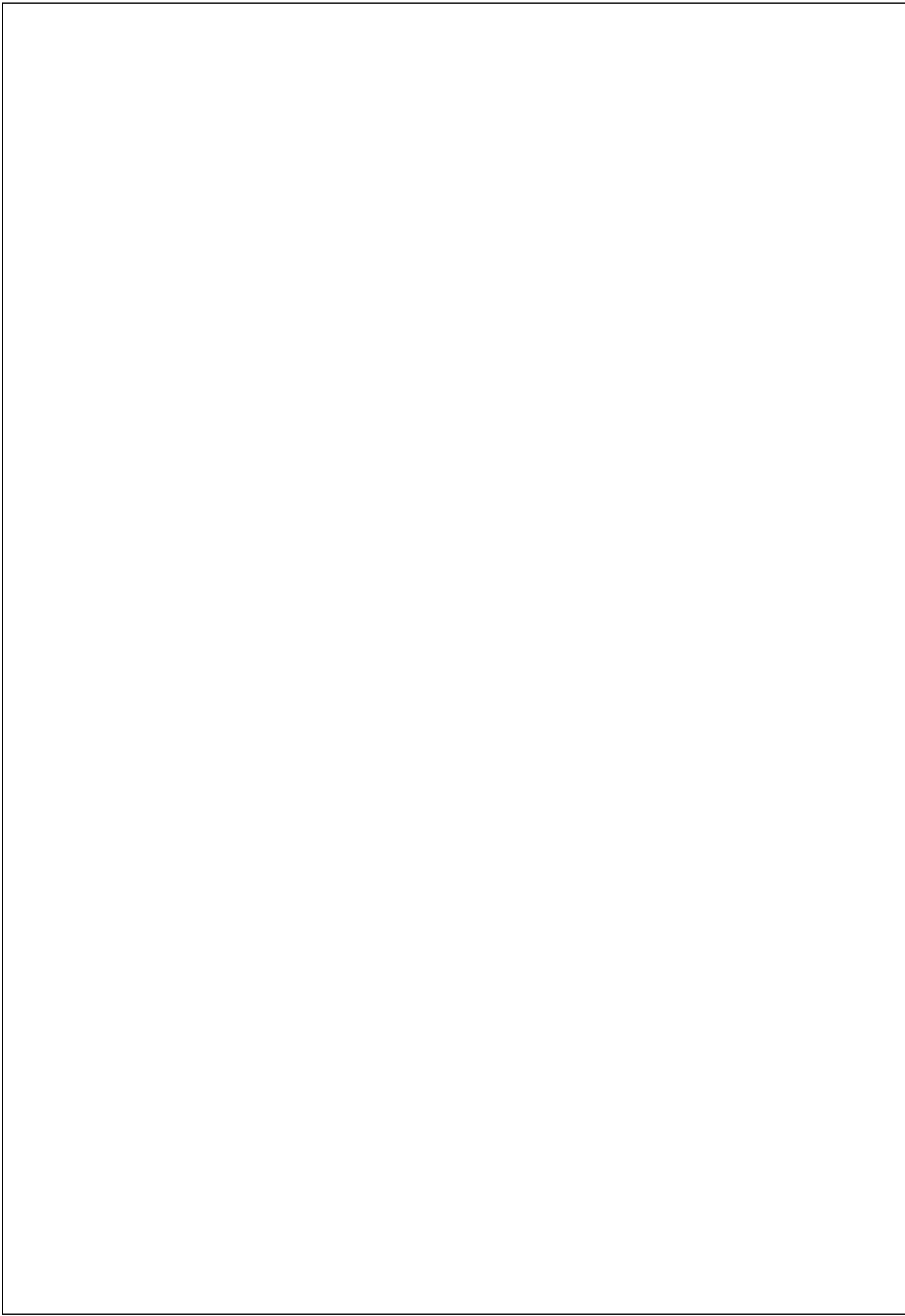
Les colonnes d'adsorbants sont très utilisées à des fins de filtration, il permet de séparer des composés d'un mélange de fluides. Le but de ce travail est de représenter la concentration d'un composé dans un fluide en fin de colonne en fonction du temps avec le modèle à l'équilibre et Linear Driving Force (LDF) afin de connaître le temps de percée du filtre. Pour faire cette modélisation, nous avons considéré du charbon actif sous forme de fibre comme adsorbant. Les courbes sont obtenues grâce à Matlab sur lequel nous utilisons des méthodes de résolution numérique telles que la décomposition Lower-Upper, Euler et Runge-Kutta qui servent à résoudre des équations aux dérivées partielles ou des équations différentielles ordinaires.

Mots clés

Adsorption - Colonne d'adsorption - Courbe de percée
Euler - Runge-Kutta

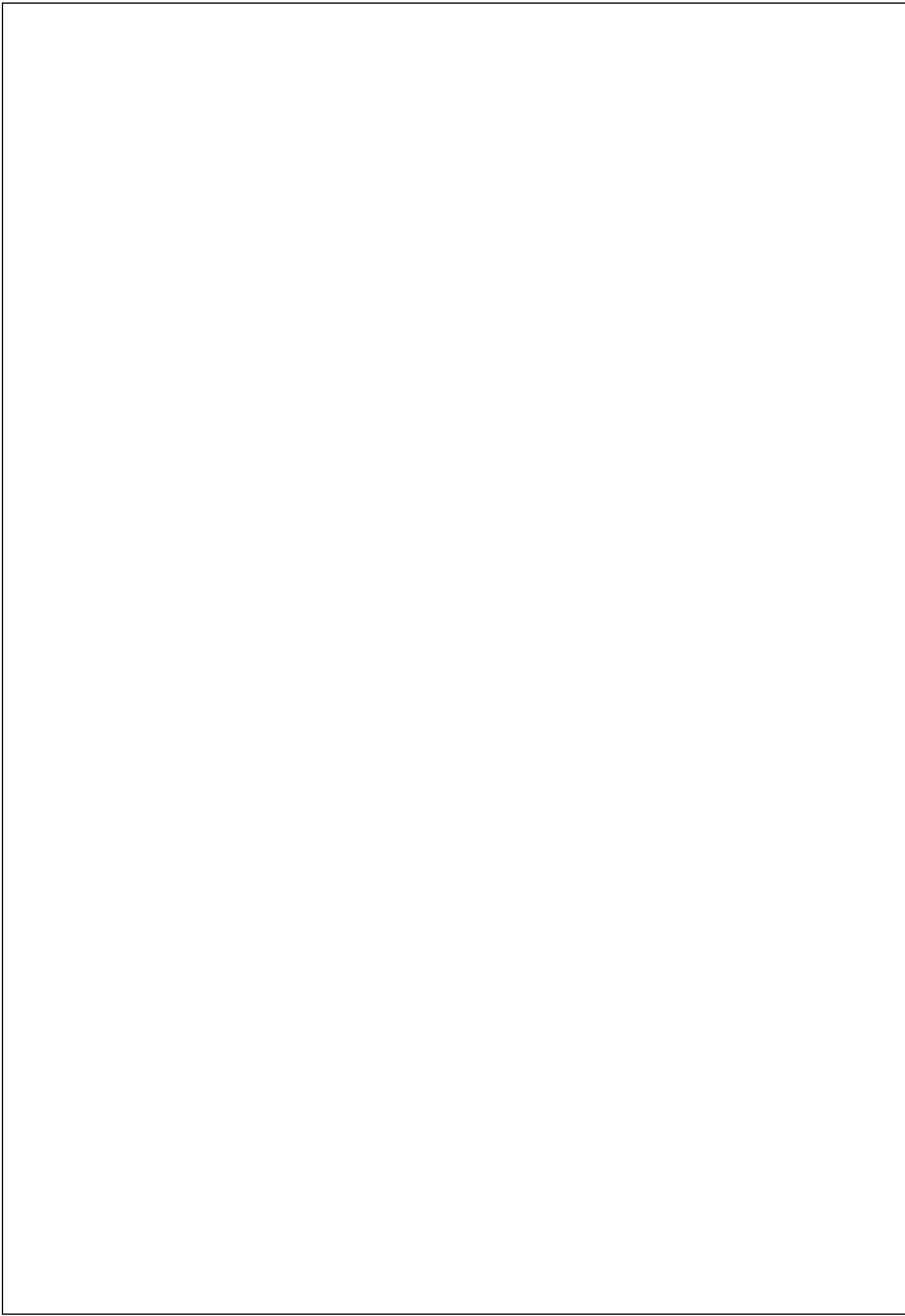
Abstract

Adsorption columns are used like filtered, they allow to separate gaseous species from a gas mixture. The purpose is to simulate the concentration of a compound in a fluid at the end of the column in terms of time with equilibrium model and then Linear Driving Force (LDF) model to know the break's time. For that, we consider that the adsorbant is an activated carbon fiber. To simulate these breakthrough curves, we used Matlab to implement different numerical methods as the decomposition Lower-Upper, Euler and Runge-Kutta, commonly used to resolve partial derivative equations or ordinary differential equations.



Sommaire

Introduction.....	1
Abréviations.....	2
Constantes.....	2
Présentation du laboratoire.....	3
I. Principe de l'adsorption	4
1. Mécanisme de transfert dans un milieu poreux	4
2. Nature des phénomènes d'adsorption	5
3. Le charbon actif	5
II. Caractérisation des adsorbants.....	6
1. Différents types d'isothermes d'adsorption	6
2. Quelques modèles d'isothermes d'adsorption	7
III. Adsorption en lit fixe	9
1. Modélisation de l'adsorption sur colonne	9
1.1. Modèle à l'équilibre	10
1.2. Modèle Linear Driving Force (LDF)	12
2. Simulation numérique des modèles.....	14
2.1. Approximation des dérivées partielles par la méthode des différences finies.....	14
2.2. Approximation des dérivées partielles pour la méthode des lignes.....	16
2.3. Méthodes de résolution numérique du modèle à l'équilibre.....	18
a. Calcul de la concentration du soluté dans le fluide C.....	20
b. Calcul de la concentration du soluté dans le fluide sur la surface externe de l'adsorbant C_s	23
2.4. Méthodes de résolution du modèle LDF.....	23
a. Calcul de la concentration du soluté dans le fluide C.....	24
b. Calcul de la quantité adsorbée à l'interface fluide-solide q_s	24
IV. Résultats des différentes simulations	25
1. Comparaison entre les différentes méthodes à l'équilibre.....	25
2. Comparaison pour le modèle LDF entre différentes valeurs de k_p	26
3. Comparaison entre le modèle à l'équilibre et le modèle LDF	26
Conclusion.....	28



Introduction

L'objectif de mon sujet de stage est de modéliser les courbes de percée d'une colonne d'adsorbant et de tester différentes méthodes de résolution numérique des équations aux dérivées partielles (EDP) du modèle.

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules adsorbées sont appelées adsorbats.

Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans l'épuration de gaz ou de liquide tels que l'eau, l'air. Dans mon cas, j'étudie des colonnes d'adsorption sur lit fixe pour séparer une ou plusieurs espèces d'un effluent gazeux. L'effluent passe à travers le lit d'adsorbant où le gaz souhaité (adsorbat) est retenu par l'adsorbant (charbon actif, zéolithes, gel de silice...) du fait de l'existence de forces d'interaction adsorbat-adsorbant.

Le nombre de sites d'adsorption sur l'adsorbant étant limité, nous voulons connaître le temps au bout duquel l'on détectera la présence de polluant en sortie de colonne lors de la filtration à débit constant d'un effluent à traiter. On parle alors de temps de percée du filtre. Au début de la percée, la concentration en polluant est faible, puis va croître au cours du temps jusqu'à atteindre la valeur de la concentration en entrée de colonne. Ce suivi expérimental permet l'obtention de la courbe de percée du filtre. La courbe de percée représente donc l'évolution de la concentration en polluant en sortie de filtre en fonction du temps. Ce perçage dépend de nombreux facteurs, tels que le débit volumique de fluide qui alimente la colonne, la hauteur du lit, la porosité de l'adsorbant ainsi que de la courbe d'équilibre d'adsorption du polluant sur l'adsorbant... Ces facteurs seront pris en compte dans le modèle dans la perspective de prédiction de courbe de percée.

Pour décrire la colonne d'adsorption, nous utiliserons deux modèles distincts : le modèle à l'équilibre et le modèle Linear Driving Force (LDF). L'exploitation des résultats de ces deux modèles apportera des informations sur les mécanismes de transfert de matière du polluant du fluide vers l'adsorbant durant le procédé de filtration.

Afin de simuler ces courbes, il est nécessaire de résoudre des équations aux dérivées partielles (EDP) et des équations différentielles ordinaires (EDO). En absence de solutions analytiques, nous ferons appel à des méthodes de résolution numérique. Pour ce faire, j'utiliserai différents outils mathématiques pour :

- approximer les valeurs des dérivées partielles par la méthode des différences finies,
- résoudre un système d'équations algébriques linéaires par la méthode LU (Lower–Upper décomposition),
- résoudre un système d'EDO par différentes méthodes (Euler, Runge-Kutta) afin de les comparer.

Abréviations :

ε : porosité du lit

ε_p : porosité de l'adsorbant

k_f : conductance partielle transfert film externe (m/s)

u : vitesse interstitielle (m/s)

Q_v : débit volumique de fluide (m³/s)

R_p : rayon de la particule (m)

D : diamètre interne de la colonne (m)

D_{fib} : diamètre de la fibre (m)

D_z : coefficient de dispersion axiale (m²/s)

L : hauteur du lit (m)

Δt : pas de temps (s)

Δz : pas d'espace (m)

C : concentration du composé dans le fluide (kg/m³)

C_s : concentration du composé dans le fluide à l'interface fluide-particule (kg/m³)

q_s : quantité adsorbée à l'interface fluide solide (kg/m³)

$\bar{q}$: concentration moyenne du soluté adsorbé sur le solide

K : constante de Langmuir (m³/kg)

q_m : quantité adsorbée par une monocouche d'adsorbat (kg soluté / kg adsorbant)

C_f : concentration du constituant en entrée de colonne (kg/m³)

ρ_p : masse volumique de l'adsorbant (kg/m³)

D_e : coefficient de diffusion effective intraparticulaire (m²/s)

Constantes :

$$K_t = \frac{4k_f(1 - \varepsilon)}{D_{fib}\varepsilon}$$

$$K_r = \frac{4k_f}{D_{fib} \times \rho K q_m}$$

$$Kr_1 = \frac{4k_f}{D_{fib} \times \rho}$$

$$Kr_2 = \frac{4k_f}{D_{fib} \times \rho k_p}$$

Présentation du laboratoire

Le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFCR), créé en 2003, est une unité mixte (UMR 5150) rattachée à l'UPPA, au CNRS et à TOTAL. Il est membre de la fédération de recherche IPRA (Institut Pluridisciplinaire de Recherche Appliquée) et membre fondateur de l'institut Carnot ISIFoR (Ingénierie durable des géoressources). Il est organisé en quatre équipes de recherche :

- « Interface et systèmes dispersés »
- « Propriétés thermophysiques »
- « Géomécanique et Milieux poreux »
- « Caractérisation des Réservoirs géologiques ».

Mon stage est réalisé au sein de l'équipe « Géomécanique et Milieux Poreux », dirigée par Mr Grégoire David (Pr).

I. Principe de l'adsorption

Un adsorbant est un milieu poreux, caractérisé par une grande surface de contact fluide/solide ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) et un volume poreux élevé ($> 400 \text{ mL/g}$ sous pression réduite). Ces propriétés physiques expliquent en partie l'aptitude des milieux poreux à piéger des polluants dans un fluide.

1. Mécanisme de transfert de matière dans un milieu poreux

Les différentes étapes du transfert d'un polluant du fluide vers le solide sont schématisées sur la [figure 1](#).

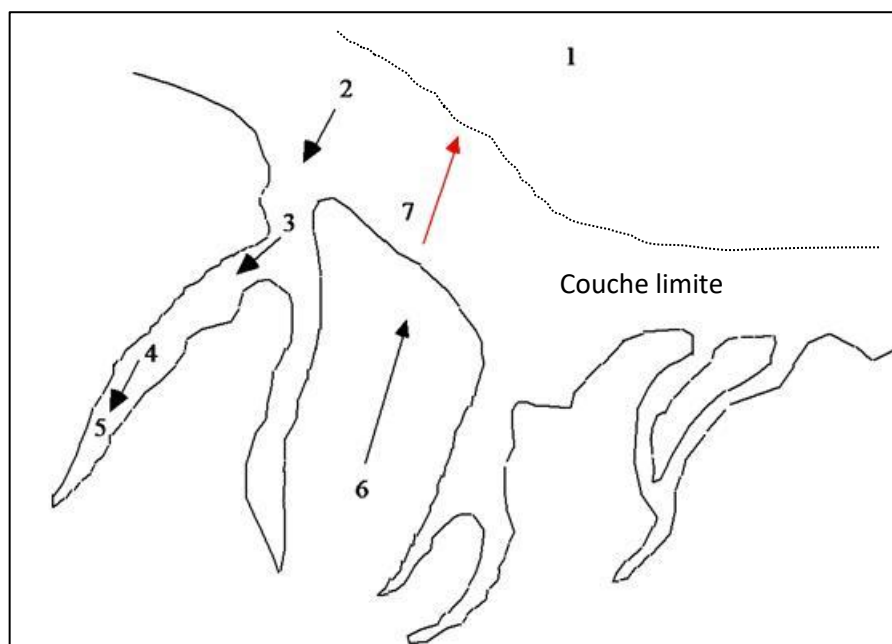


Figure 1 Mode de transfert dans un milieu poreux

Une molécule de soluté présent dans le fluide parfaitement agité s'approche du milieu poreux (étape 1) jusqu'à proximité de la couche limite fluide à la surface de l'adsorbant. Cette couche limite est le siège d'un gradient de concentration en polluant. Par un mécanisme de diffusion, la molécule traverse cette couche limite pour atteindre la surface externe de l'adsorbant (étape 2). L'étape 2 correspond au processus de transfert externe, mécanisme clé dans le mode de transport du polluant dans le fluide. La molécule pourra ensuite pénétrer dans les pores de l'adsorbant, mettant en jeu un processus de transfert intraparticulaire par diffusion. Suivant la taille des pores, la cinétique de transport dans les pores sera régie par différents types de diffusion : moléculaire, de Knudsen. Puis la molécule se fixe à la surface de l'adsorbant suivant des interactions physiques réversibles de type électrostatique ou des liaisons chimiques irréversibles de type covalente. Ce phénomène est généralement exothermique. Après la fixation en surface de la molécule, l'adsorbant peut éventuellement se déplacer sur la surface de l'adsorbant (diffusion de surface) avec un coefficient de diffusion plus faible que celui de pore (avec un facteur 10^4 fois). Un phénomène de conduction thermique peut intervenir dans la particule poreuse mais ces effets thermiques sont généralement très faibles car les émissions sont généralement diluées. Néanmoins de la conduction thermique a lieu dans la couche limite puis dans le fluide.

2. Nature des phénomènes d'adsorption

L'adsorption correspond à une interaction entre la molécule adsorbable et la surface d'un solide. Ce phénomène est accompagné d'une orientation des molécules en surface comme diverses études par RMN du solide ont pu le montrer. Les interactions induites solides / adsorbat peuvent être classées en deux grandes catégories :

- adsorption de type physique ou physisorption
- adsorption de type chimique ou chimisorption

Dans le cas de la chimisorption, les molécules se fixent à la surface grâce à des liaisons chimiques covalentes ou ioniques. Le recouvrement de la surface est monocouche et met en jeu des énergies d'interaction élevées (entre 40 et 400 kJ/mol).

La physisorption met en jeu des forces d'interactions plus faibles (jusqu'à 50 kJ/mol) et peut engendrer une adsorption multicouches. Ces interactions découlent d'interactions intermoléculaires telles que Keesom, Debye et London. Ces forces proviennent de la variation de la densité électronique des atomes qui est à l'origine des moments dipolaires.

3. Le charbon actif

Un adsorbant, dont l'usage est largement répandu pour la séparation de constituants d'un fluide et la dépollution, est le charbon actif.

Le charbon est produit à partir de la carbonisation d'un matériau carboné, qui consiste à éliminer la fraction organique du matériau sous l'effet de la chaleur et/ou de réactifs chimiques pour développer le réseau poreux. Le matériau obtenu possède ainsi une structure amorphe (ses atomes ne respectent aucun ordre), hydrophobe et non-polaire. Il peut être synthétisé sous plusieurs formes : de poudre, de granulés, de fibres ou de sphères.

Le charbon actif (CA) est un matériau carboné doté d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne et pouvant adsorber une très grande variété de substances. Sa surface spécifique est comprise entre 1000 et 2000 m²/g. Cette surface élevée est due à la présence de micropores (ce sont des pores qui ont un diamètre de pores inférieur à 2nm) et lui confère un fort pouvoir adsorbant. Sa porosité interne est comprise entre 0,4 et 0,8.

Il est possible de traiter la surface du charbon actif grâce à des procédés d'imprégnation (groupements acides ou basiques) car une élévation du pH favorise l'adsorption de molécules acides alors que la diminution du pH favorise l'adsorption de molécules basiques. Faiblement polaire, le CA adsorbe de préférence les composés organiques non-polaires ou faiblement polaires.

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines :

- la filtration : filtration de l'air, décontamination de l'eau potable, filtration des polluants organiques.
- la chimie : déchloration des eaux, décoloration du sucre, décaféination du café, éliminations des hydrocarbures dans l'eau.
- l'industrie : extraction de l'or, stockage de l'hydrogène, supercondensateurs.
- la médecine : épuration digestif, abaissement du taux de cholestérol, aigreurs d'estomac, permet de contrer juste après la morsure les effets d'un venin de serpents, de piqûres d'abeilles, d'araignées.
- l'agroalimentaire : décoloration, purification d'huiles végétales et animales, dans l'alimentation animale sert à éliminer certaines mycotoxines.

II. Caractérisation des adsorbants

1. Différents types d'isothermes d'adsorption

Une isotherme représente la quantité d'adsorbat adsorbé sur le solide en fonction de la pression du fluide à l'équilibre thermodynamique. Elle donne des informations sur les propriétés physiques du matériau, la thermodynamique et les mécanismes mis en jeu. L'isotherme d'adsorption est généralement obtenue de manière expérimentale grâce à des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques.

Les isothermes peuvent être classées en six types d'isothermes, représenté dans la [figure 2](#) ci-dessous :

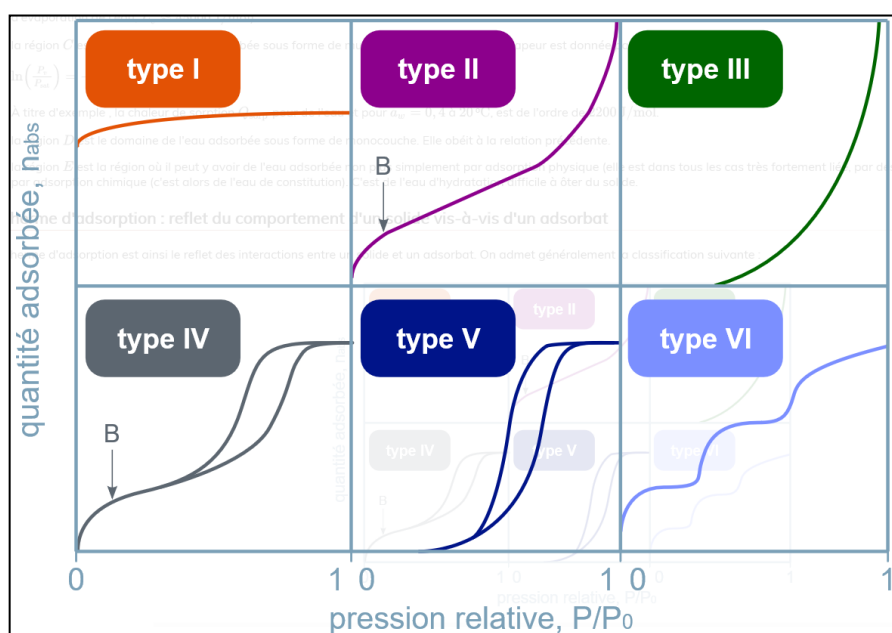


Figure 2 Représentation des isothermes d'adsorption

Une isotherme de type I est caractéristique des matériaux microporeux avec des tailles de pores proches de la molécule d'adsorbat (adsorption monocouche). Lorsque la pression est faible l'isotherme est très raide puis lorsque la pression augmente les sites d'adsorption sont progressivement saturés.

Une isotherme de type II représente l'adsorption des molécules sur la monocouche initiale aux faibles pressions, puis à des pressions plus importantes l'adsorption est multi-couche. Ce type d'adsorption est caractéristique des matériaux ayant une surface relative externe importante et des matériaux non-poreux ou macro poreux (ciment, argile).

Une isotherme de type III est du même type que l'isotherme de type II avec de faibles interactions adsorbant-adsorbat. Elle décrit un phénomène d'adsorption multi-couche où les molécules adsorbées ont de fortes interactions entre elles.

Une isotherme de type IV correspond à des matériaux mésoporeux. Aux faibles pressions elle est similaire à celle de type II et possède un palier de saturation aux plus importantes pressions.

Une isotherme de type V est caractéristique des matériaux mésoporeux avec des phénomènes de condensation capillaire dans les pores et possède des interactions intermoléculaires fortes mais des interactions adsorbant-adsorbat faibles.

Une isotherme de type VI correspond des matériaux poreux dans lesquels les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Il existe un très grand nombre de modèles pour décrire les isothermes d'adsorption :

- Langmuir
- Freundlich
- BET
- Henry
- Langmuir-Freundlich
- Toth....

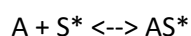
Mais nous allons nous intéresser uniquement aux modèles de Langmuir, Freundlich et BET qui sont les plus courants.

2. Quelques modèles d'isothermes d'adsorption

➤ Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir permet de décrire les phénomènes de chimisorption ou physisorption des adsorbants ayant une isotherme de type I ou de début de type II. Dans ce modèle, la surface de l'adsorbant est supposée uniforme avec une adsorption de type monocouche et une seule molécule piégée par site d'adsorption. De plus, il néglige les interactions entre deux molécules voisines et tous les sites d'adsorption possèdent la même énergie.

Le modèle de Langmuir repose sur l'écriture d'une réaction élémentaire d'adsorption d'une molécule (A) sur un site d'adsorption (S^*) pour former l'espèce adsorbée (AS^*) suivant la réaction :



A l'équilibre thermodynamique, les cinétiques réactionnelles d'adsorption et de désorption sont égales. La vitesse d'adsorption (V_{ads}) est proportionnelle à la concentration du composé A dans le fluide (C) et au nombre de sites d'adsorption disponibles sur la surface : $q_m - q$, avec q la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant et q_m quantité maximale d'adsorption du composé A par formation d'une monocouche d'adsorbat.

$$V_{ads} = k_{ads} \times C \times (q_m - q) \text{ avec } k_{ads} \text{ la constante de vitesse d'adsorption}$$

La vitesse de désorption est quant à elle proportionnelle à la quantité de composé A déjà adsorbé (q)

$$V_{des} = k_{des} \times q$$

avec k_{des} constante de vitesse de désorption

A l'équilibre,

$$k_{ads} C (q_m - q) = k_{des} q$$

$$q = \frac{k_{ads} q_m C}{k_{des} + k_{ads} C} = \frac{q_m K_A C}{1 + K_A C}$$

avec $K_A = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$ la constante d'équilibre d'adsorption du composé A sur l'adsorbant (= constante de Langmuir)

➤ Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique applicables aux surfaces hétérogènes avec des sites d'adsorption énergétiquement différents. Ce modèle est décrit par l'équation :

$$q = K_F C^{\frac{1}{n}}$$

avec K_F constante de Freundlich et n coefficient de Freundlich

➤ Isotherme de BET (Brunauer – Emmett – Teller)

Ces trois scientifiques ont supposé qu'il pouvait y avoir plusieurs couches adsorbées. Ce modèle est valable lorsque le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre (P) tend vers la pression de vapeur saturante (P_S). De plus la première couche est adsorbée en suivant le modèle de Langmuir, les sites sont supposés énergétiquement identiques et sans interactions entre les molécules adsorbées. Par ailleurs, l'énergie d'adsorption des couches au-delà de la première est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.

La relation de BET est obtenue à partir des équilibres condensation-évaporation dans chacune des couches :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K}{1 - \frac{P}{P_S}} \times \frac{\frac{P}{P_S}}{1 + (K - 1) \frac{P}{P_S}}$$

avec K constante dépendant de l'adsorption et de la liquéfaction suivant la relation :

$$C = e^{-\left(\frac{\Delta H^\circ_{ads} - \Delta H^\circ_{cond}}{RT}\right)}$$

III. Adsorption en lit fixe

Dans cette partie, nous allons modéliser la colonne d'adsorption constituée de charbon actif sous forme de fibres. Nous allons commencer par expliciter sa mise en équation puis expliquer les différentes méthodes choisies pour résoudre ces équations et tracer les courbes de percée.

1. Modélisation de l'adsorption sur colonne

Lors d'un procédé de filtration en continu sur une colonne d'adsorbant, l'écriture du bilan matière du soluté dans une section élémentaire de colonne d'épaisseur dz conduit à l'équation de conservation de la matière suivant le principe suivant :

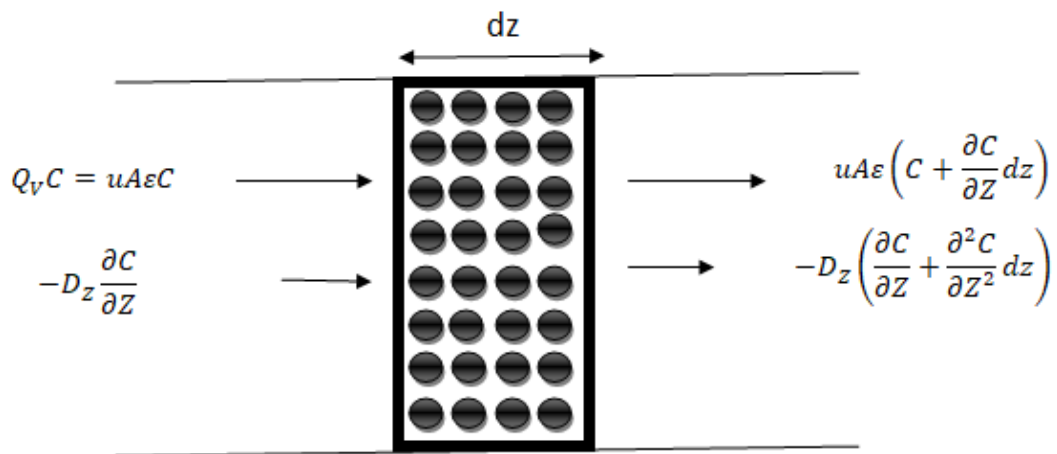


Figure 3 Modélisation d'une colonne d'adsorption

En régime permanent, le bilan matière en soluté sur l'élément de colonne d'épaisseur dz s'écrit :

$$\text{Flux entrée} - \text{Flux sortie} = \text{Accumulation (Fluide + Solide)}$$

Entrée :

- Flux convectif : $Q_V C = u A \epsilon C dz$
- Flux dispersif : $-A \epsilon D_Z \frac{\partial C}{\partial Z}$

Sortie :

- Flux convectif : $u A \epsilon \left(C + \frac{\partial C}{\partial Z} dz \right)$
- Flux dispersif : $-A \epsilon D_Z \frac{\partial}{\partial Z} \left(C + \frac{\partial C}{\partial Z} dz \right) = -A \epsilon D_Z \left(\frac{\partial C}{\partial Z} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} dz \right)$

Accumulation dans le fluide et l'adsorbant (pores + solide) :

- Fluide : $\epsilon A \frac{\partial C}{\partial t} dz$

- Fraction fluide dans les pores du solide : $(1 - \varepsilon)A\varepsilon_P \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} dz$
- Fraction solide (adsorption) : $(1 - \varepsilon)A\rho \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} dz$

Ce qui conduit à l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} & \left(uA\varepsilon C dz - A\varepsilon D_Z \frac{\partial C}{\partial Z} \right) - \left(uA\varepsilon \left(C + \frac{\partial C}{\partial Z} dz \right) - A\varepsilon D_Z \left(\frac{\partial C}{\partial Z} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} dz \right) \right) \\ & = \varepsilon A \frac{\partial C}{\partial t} dz + (1 - \varepsilon)A\varepsilon_P \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} dz + (1 - \varepsilon)A\rho \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} dz \end{aligned}$$

En développant, on obtient l'expression suivante :

$$uA\varepsilon C dz - uA\varepsilon C - uA\varepsilon \frac{\partial C}{\partial Z} dz + A\varepsilon D_Z \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} = A\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} dz + A(1 - \varepsilon) dz \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_P \bar{C} + \rho \bar{q})$$

Simplifions l'expression précédente par $A\varepsilon dz$:

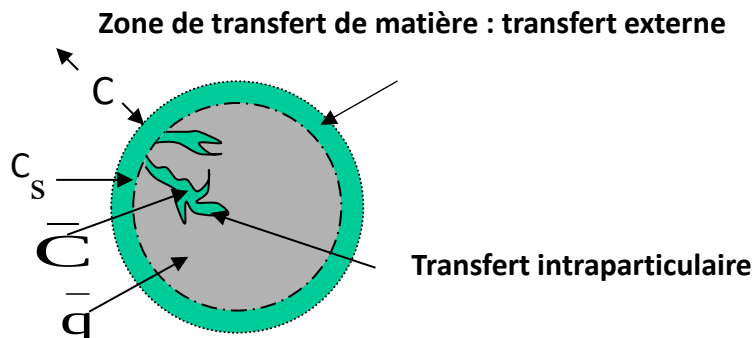
$$-u \frac{\partial C}{\partial Z} - \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_P \bar{C} + \rho \bar{q}) = -D_Z \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}$$

Après multiplication de l'équation par -1, nous obtenons l'équation de conservation de la matière dans la tranche infinitésimale de colonne dz suivant l'équation (1) :

$$u \frac{\partial C}{\partial Z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_P \bar{C} + \rho \bar{q}) = D_Z \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad (1)$$

1.1. Modèle à l'équilibre

Dans ce modèle, le transfert de matière du soluté du fluide vers l'adsorbant est régi par la cinétique de transfert du soluté à travers la couche limite à la surface de l'adsorbant. Une fois, sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption du soluté est considérée comme instantanée, ce qui permet de considérer un état d'équilibre entre la concentration (C_s) et la quantité adsorbée (q_s) à la surface de l'adsorbant.



Le flux de transfert de soluté à travers la couche limite, égal au flux d'adsorption, s'écrit :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{k_f a}{\rho_P} (C - C_S) \quad (2)$$

avec k_f le coefficient de transfert du soluté dans la couche limite, C la concentration du soluté dans le fluide et C_S dans le fluide à la surface de l'adsorbant, ρ_P la massique volumique de l'adsorbant et à la surface spécifique externe de l'adsorbant. Dans le cas de fibre, le calcul de la surface spécifique (a) (égale au rapport de la surface externe sur le volume) conduit à l'expression suivante :

$$a = \frac{2\pi R_{Fib} \times h}{\pi R_{Fib}^2 \times h} = \frac{2}{R_{Fib}} = \frac{4}{D_{Fib}} \quad (3)$$

En remplaçant l'expression (3) dans la relation (2),

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{4k_f}{D_{Fib} \rho_P} (C - C_S) \quad (4)$$

$$\rho_P \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{4k_f}{D_{Fib}} (C - C_S) \quad (5)$$

Dans le terme d'accumulation dans l'adsorbant $\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_P \bar{C} + \rho_P \bar{q})$, on peut négliger la quantité présente dans le fluide des pores ($\varepsilon_P \bar{C}$) devant celle adsorbée sur le solide ($\rho_P \bar{q}$) ($\varepsilon_P \bar{C} \ll \rho_P \bar{q}$)

En reportant l'équation (5) dans l'équation (1),

$$u \frac{\partial C}{\partial Z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{4k_f}{D_{Fib}} (C - C_S) = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad (6)$$

Pour résoudre cette équation nous avons besoin de connaître la valeur de C_S , la concentration du composé i dans le fluide à l'interface fluide-particule à chaque instant.

En considérant l'équilibre fluide/solide à la surface de l'adsorbant,

$$q_S = \frac{q_S K C_S}{1 + K C_S} \text{ et donc } C_S = \frac{q_S}{q_m K - q_S K} \quad (7)$$

Dans le modèle à l'équilibre, on considère que le transfert intraparticulaire est instantané. Donc, la quantité moyenne adsorbée ($\bar{q}$) est égale à la quantité adsorbée à la surface de l'adsorbant (q_S)

$$\bar{q} = \frac{q_S K C_S}{1 + K C_S} \quad (8)$$

En dérivant l'équation (8) par rapport au temps,

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = \frac{(1 + K C_S)^2}{K q_m} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = \frac{k_f a}{K q_m \rho_P} (1 + K C_S)^2 (C - C_S) \quad (10)$$

Pour les fibres, l'expression devient :

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = \frac{4k_f(1+KC_S)^2}{Kq_m \rho_P D_{Fib}} (C - C_S) \quad (11)$$

La résolution des équations 6 et 11 permet de simuler la courbe de percée du lit d'adsorbant dans ce modèle à l'équilibre.

1.2. Modèle Linear Driving Force (LDF)

Ce modèle, contrairement au modèle à l'équilibre, considère une cinétique de transfert intraparticulaire par diffusion du soluté de la surface externe vers le cœur de l'adsorbant.

A l'interface fluide/solide, le flux de transfert de soluté dans la couche limite est égal au flux de transfert intraparticulaire dans l'adsorbant, avec k_p le coefficient de transfert intraparticulaire :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{4k_f}{D_{Fib} \rho_P} (C - C_S) = k_p \left(\frac{\partial q_s}{\partial r} \right)_{r=R_p} \quad (12)$$

Dans ce modèle LDF, l'expression du flux de transfert intraparticulaire est de type linéaire :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_p (q_s - \bar{q}) \quad (13)$$

La combinaison des équations (7), (12) et (13) conduit à la relation suivante à chaque instant.

$$q_s - \bar{q} = \frac{4k_f}{D_{Fib} \rho_P k_p} \left(C - \frac{q_s}{q_m K - K q_s} \right) \quad (14)$$

Par dérivation de l'équation (14) par rapport au temps,

$$\frac{\partial q_s}{\partial t} - \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = B \frac{\partial}{\partial t} \left(C - \frac{q_s}{q_m K - K q_s} \right) \text{ avec } B = \frac{4k_f}{D_{Fib} \rho_P k_p} \quad (15)$$

$$\frac{\partial q_s}{\partial t} - \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = B \frac{\partial C}{\partial t} - B \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{q_s}{q_m K - K q_s} \right) \quad (16)$$

Calcul de $\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{q_s}{q_m K - K q_s} \right)$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{q_s}{q_m K - K q_s} \right) = \frac{\frac{\partial q_s}{\partial t} (q_m K - K q_s) - q_s \frac{\partial}{\partial t} (q_m K - K q_s)}{(q_m K - K q_s)^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{q_s}{q_m K - K q_s} \right) = \frac{\frac{\partial q_s}{\partial t} (q_m K - K q_s) - q_s K \frac{\partial q_s}{\partial t}}{(q_m K - K q_s)^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{q_s}{q_m K - K q_s} \right) = \frac{\frac{\partial q_s}{\partial t} q_m K}{(q_m K - K q_s)^2}$$

On remplace l'expression de la dérivée dans l'équation (16)

$$\frac{\partial q_s}{\partial t} - \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = B \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{B q_m K}{(q_m K - K q_s)^2} \frac{\partial q_s}{\partial t} \quad (17)$$

$$\frac{\partial q_s}{\partial t} \left(1 + \frac{q_m K}{(q_m K - K q_s)^2} \right) = \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} + B \frac{\partial C}{\partial t} \quad (18)$$

Suivant l'équation (12), on a la relation :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = B k_P (C - C_s) = B k_P \left(C - \frac{q_s}{q_m K - K q_s} \right) \quad (19)$$

En reportant l'équation (19) dans la relation (18), on obtient :

$$\frac{\partial q_s}{\partial t} = \frac{\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} + B \frac{\partial C}{\partial t}}{\left(1 + \frac{B q_m K}{(q_m K - K q_s)^2} \right)} = \frac{B k_P \left(C - \frac{q_s}{q_m K - K q_s} \right) + B \frac{\partial C}{\partial t}}{\left(1 + \frac{B q_m K}{(q_m K - K q_s)^2} \right)} \quad (20)$$

$$\frac{\partial q_s}{\partial t} = \frac{\frac{4k_f}{D_{Fib} \rho_P} \left(C - \frac{q_s}{q_m K - K q_s} \right) + \frac{4k_f}{D_{Fib} \rho_P k_P} \frac{\partial C}{\partial t}}{\left(1 + \frac{\frac{4k_f}{D_{Fib} \rho_P k_P} q_m K}{(q_m K - K q_s)^2} \right)} \quad (21)$$

La résolution des équations (6) et (21) permet de simuler la courbe de percée du lit d'adsorbant avec le modèle LDF.

2. Simulation numérique des modèles.

Grâce aux équations établies dans la partie précédente, nous pourrions réaliser la simulation numérique de courbe de percée de colonne d'adsorbant. Afin de résoudre l'équation aux dérivées partielles (EDP) (équation (6)) et les équations différentielles ordinaires (EDO) (équation (11)) du modèle à l'équilibre et équation (21) du modèle LDF), nous discrétiserons les dérivées partielles en utilisant la méthode des différences finies.

2.1. Approximation des dérivées partielles par la méthode des différences finies

Dans la méthode des différences finies nous devons discrétiser la colonne en n_z intervalles de longueurs identiques Δz :

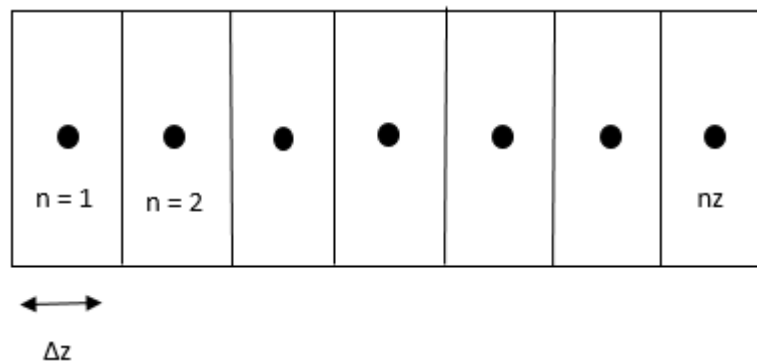


Figure 4 Discrétisation de la colonne en n_z intervalles

La méthode des différences finies permet de résoudre des équations différentielles partielles. Les différences finies peuvent utiliser deux méthodes différentes : la méthode explicite ou implicite.

Dans le cas de la méthode explicite nous utilisons la dérivée décentrée à droite, c'est-à-dire que nous exprimons la dérivée suivant t alors que la méthode implicite utilise la dérivée décentrée à gauche, c'est-à-dire que la dérivée s'exprime à $t+1$.

Dans ces deux méthodes, nous écrivons la dérivée comme étant le taux d'accroissement d'une fonction, En suivant le schéma implicite nous pouvons donc les exprimer de la manière suivante :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right) = \frac{C_n^{t+1} - C_{n-1}^{t+1}}{\Delta z}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = \frac{C_n^{t+1} - C_n^t}{\Delta t}$$

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) = \frac{C_{n-1}^{t+1} - 2C_n^{t+1} + C_{n+1}^{t+1}}{\Delta z^2}$$

Pour avoir un calcul stable, il faut utiliser une valeur de pas de temps qui respecte la condition Courant Frederich Levy suivant un schéma explicite : $\Delta t = \frac{1}{2} \frac{\Delta z^2}{Dz} = 1,10^{-8}s$

La méthode implicite étant plus stable que la méthode explicite, c'est donc celle que nous utiliserons.

➤ Application à l'EDP (équation (6))

L'équation (6) devient alors :

$$u \left(\frac{C_n^{t+1} - C_{n-1}^{t+1}}{\Delta z} \right) + \left(\frac{C_n^{t+1} - C_n^t}{\Delta t} \right) + K_r (C_n^t - C_{s_n}^t) = Dz \left(\frac{C_{n-1}^{t+1} - 2C_n^{t+1} + C_{n+1}^{t+1}}{\Delta z^2} \right)$$

$$\frac{u}{\Delta z} (C_n^{t+1} - C_{n-1}^{t+1}) + \frac{1}{\Delta t} (C_n^{t+1} - C_n^t) + K_r (C_n^t - C_{s_n}^t) = \frac{Dz}{\Delta z^2} (C_{n-1}^{t+1} - 2C_n^{t+1} + C_{n+1}^{t+1})$$

Ainsi, l'équation aux dérivées partielles initiale est transformée en équation algébrique linéaire :

$$C_{n-1}^{t+1} \left(-\frac{u}{\Delta z} - \frac{Dz}{\Delta z^2} \right) + C_n^{t+1} \left(\frac{u}{\Delta z} + \frac{1}{\Delta t} + \frac{2Dz}{\Delta z^2} \right) + C_{n+1}^{t+1} \left(-\frac{Dz}{\Delta z^2} \right) = C_n^t \left(K_r + \frac{1}{\Delta t} \right) + K_r C_{s_n}^t \quad (22)$$

D'après cette relation nous remarquons que pour calculer la concentration du composé dans le fluide C_n au temps $t+1$ nous avons besoin de connaître la valeur de la concentration C_n ainsi que la valeur de la concentration du composé dans le fluide à l'interface fluide-particule C_s au temps t .

Nous calculerons la valeur de C_s au cours du temps grâce à l'équation 11.

Nous aurons à résoudre à chaque pas de temps un système d'équations linéaires pour n allant de 2 à n_z-1 soit n_z-2 équations. Pour n égal à 1 ou n_z , les conditions limites en entrée et sortie de colonne seront prises en compte.

➤ Conditions limites en entrée et sortie

- Entrée de colonne ($n = 1$)

$$C_{in} = C - \frac{Dz}{u} \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$C_{in} = C_1^{n+1} - \frac{Dz}{u} \frac{C_2^{t+1} - C_1^{t+1}}{\Delta z}$$

$$C_1^{t+1} \left(1 + \frac{Dz}{u\Delta z} \right) + C_2^{t+1} \left(-\frac{Dz}{u\Delta z} \right) = C_{in}$$

- Sortie de colonne ($n = n_z$)

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

$$\frac{C_{n_z}^{t+1} - C_{n_z-1}^{t+1}}{\Delta z} = 0$$

$$C_{n_z}^{t+1} - C_{n_z-1}^{t+1} = 0$$

Ces conditions limites sont valables quel que soit le modèle utilisé.

2.2.Approximation des dérivées partielles pour la méthode des lignes

La méthode des lignes consiste à transformer une équation aux dérivées partielles en équation différentielle ordinaire. Pour cela, les dérivées spatiales (suivant z) sont discrétisées suivant la méthode des différences finies.

Pour la méthode de lignes nous écrivons donc la dérivée de la manière suivante :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right) = \frac{C_n^t - C_{n-1}^t}{\Delta z}$$

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) = \frac{C_{n-1}^t - 2C_n^t + C_{n+1}^t}{\Delta z^2}$$

$$\triangleright 2 \leq n \leq n_z - 1$$

Ainsi en utilisant l'équation :

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + K_t(C - C_s) = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

Nous isolons $\frac{\partial C}{\partial t}$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - K_t(C - C_s)$$

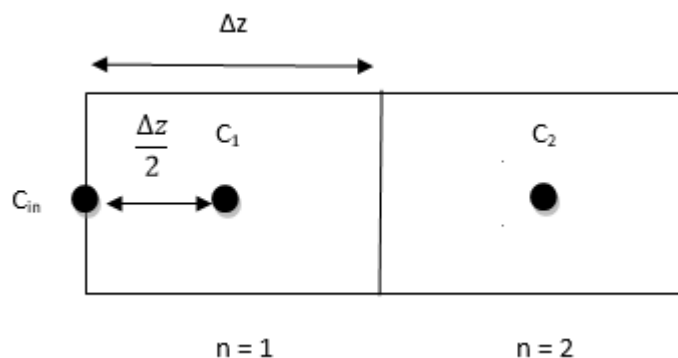
Et nous remplaçons les dérivées par leur taux d'accroissement en utilisant le schéma explicite :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{C_{n-1}^t - 2C_n^t + C_{n+1}^t}{\Delta z^2} - u \frac{C_n^t - C_{n-1}^t}{\Delta z} - K_t(C_n^t - C_{s_n}^t)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = C_{n-1}^t \left(\frac{D_z}{\Delta z^2} + \frac{u}{\Delta z} \right) + C_n^t \left(-\frac{2D_z}{\Delta z^2} - \frac{u}{\Delta z} - K_t \right) + C_{n+1}^t \left(\frac{D_z}{\Delta z^2} \right) + K_t C_{s_n}^t \quad (23)$$

Nous avons bien transformé une équation aux dérivées partielles en équation différentielle ordinaire (EDO), Nous pouvons résoudre cette EDO avec la méthode d'Euler ou RK4, ([2,3,](#))

$\triangleright$ Condition limite (n=1)



D'après le schéma, nous pouvons dire que la dérivée est :

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 2 \left(\frac{C_1^t - C_{in}^t}{\Delta z} \right)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(2 \left(\frac{C_1^t - C_{in}^t}{\Delta z} \right) \right) = \frac{1}{\Delta z} \left(\frac{C_2^t - C_1^t}{\Delta z} - 2 \left(\frac{C_1^t - C_{in}^t}{\Delta z} \right) \right)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{1}{\Delta z} \left(\frac{C_2^t - 3C_1^t + 2C_{in}^t}{\Delta z} \right)$$

En reprenant l'EDO trouvée précédemment :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - K_t(C - C_s)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_z}{\Delta z^2} (C_2^t - 3C_1^t + 2C_{in}^t) - 2u \left(\frac{C_1^t - C_{in}^t}{\Delta z} \right) - K_t(C_1^t - C_{s1}^t)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = C_2^t \left(\frac{D_z}{\Delta z^2} \right) + C_1^t \left(-\frac{3D_z}{\Delta z^2} - \frac{2u}{\Delta z} - K_t \right) + C_{in}^t \left(\frac{2D_z}{\Delta z^2} + \frac{2u}{\Delta z} \right) + K_t C_{s1}^t$$

➤ Condition limite (n = nz) :

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$$

On peut en déduire que :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -K_t(C_{nz}^t - C_{s_{nz}}^t)$$

2.3. Méthodes de résolution numérique du modèle à l'équilibre

Dans cette partie les équations 6 et 11 s'appelleront l'équation 1 et 2 respectivement.

Ainsi pour tracer les courbes de percée, nous devons connaître la concentration du composé dans le fluide en fin de colonne à chaque instant, Pour cela, il est nécessaire de résoudre l'équation 1 et 2.

Nous avons écrit quatre programmes permettant de tracer les courbes de percée d'une colonne d'adsorption du modèle à l'équilibre. Ces différents programmes correspondent à différentes méthodes utilisées pour résoudre ces deux équations.

- Résolution du système d'équations linéaires (équation (22)) par la méthode de décomposition LU

$$C_{n-1}^{t+1} \left(-\frac{u}{\Delta z} - \frac{Dz}{\Delta z^2} \right) + C_n^{t+1} \left(\frac{u}{\Delta z} + \frac{1}{\Delta t} + \frac{2Dz}{\Delta z^2} \right) + C_{n+1}^{t+1} \left(-\frac{Dz}{\Delta z^2} \right) = C_n^t \left(K_r + \frac{1}{\Delta t} \right) + K_r C_{S_n}^t \quad (22)$$

Le système d'équations linéaires de l'équation (22), rappelée ci-dessus, est traité sous forme matricielle $M.X = B$. La matrice M est une matrice carrée tridiagonale, faisant intervenir les termes $\left(-\frac{u}{\Delta z} - \frac{Dz}{\Delta z^2}, \frac{u}{\Delta z} + \frac{1}{\Delta t} + \frac{2Dz}{\Delta z^2}, -\frac{Dz}{\Delta z^2} \right)$ des trois diagonales de la matrice. Le vecteur X est le vecteur solution du système à $t+1$ (C_n), le vecteur B le second membre de l'équation (22) $(C_n^t (K_r + \frac{1}{\Delta t}) + K_r C_{S_n}^t)$. Le système matriciel est résolu par la méthode de décomposition LU. La matrice carrée tridiagonale M est décomposée en une matrice triangulaire inférieure formée de 1 sur la diagonale, notée L , et une matrice triangulaire supérieure, notée U , qui vérifient l'égalité $M = L.U$. Le problème à résoudre s'écrit alors $L.U.X = B$. En posant $U.X = Y$, le système à résoudre devient $L.Y = B$. On en déduit Y , cette étape est appelée descente. On résout ensuite $U.X = Y$ pour déterminer le vecteur inconnu X , cette étape est nommée remontée.

- Résolution du système d'équations différentielles ordinaires (équation (11)) par la méthode de décomposition LU

La dérivée $\frac{\partial C_s}{\partial t}$ de l'équation (11) est connue à l'instant t_i , il nous faut déterminer la concentration C_s à l'instant t_{i+1} . Pour cela, nous utiliserons deux méthodes numériques :

- La méthode d'Euler:

$$y' = f(t_i, y_i) \rightarrow y_{i+1} = y_i + hf(t_i, y_i)$$

avec h : le pas de temps = $\Delta t = t_{i+1} - t_i$

- Runge-Kutta d'ordre 4 (RK4) :

Cette méthode calcule quatre valeurs intermédiaires de C_s sur l'intervalle de temps Δt , effectue la moyenne de ces valeurs pour en déduire C_s à l'instant t_{i+1} . De ce fait, cette méthode est plus robuste que celle d'Euler mais nécessite davantage de calculs (et donc de temps).

$$y'(t,y) = f(t,y)$$

$$K_1 = f(t_i, y_i)$$

$$K_2 = h \left(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{hK_1}{2} \right)$$

$$K_3 = h \left(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{hK_2}{2} \right)$$

$$K_4 = f(t_i + h, y_i + hK_3)$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{K_1 + 2 \times K_2 + 2 \times K_3 + K_4}{6}$$

La méthode RK4 est efficace pour un pas de temps élevé, condition pour laquelle la méthode d'Euler est inapplicable car l'estimation de la solution à t_{i+1} par extrapolation de la pente de la fonction dérivée sur ce pas de temps est trop imprécise.

Les quatre programmes implémentés dans cette étude sont les suivants :

Programme 1 : Méthodes de décomposition LU et Euler

Programme 2 : Méthode de décomposition LU et RK4

Conditions initiales :

$$A \ t = 0,$$

$$C_b(p) = 0$$

$$C_s(p) = 0$$

Paramètres :

$$\Delta t = 1.10^{-5} \ s$$

$$\Delta z = \frac{L}{nz} = 1, 10^{-5} \ m$$

Programme 3 : Méthode des lignes RK4

Conditions initiales :

$$A \ t = 0,$$

$$C_b(p) = 0$$

$$C_s(p) = 0$$

Paramètres :

$$\Delta t = 2.10^{-8} \ s$$

$$\Delta z = \frac{L}{nz} = 1, 10^{-5} \ m$$

Programme 4 : Méthode des lignes Euler

Conditions initiales :

$$A \ t = 0,$$

$$C_b(p) = 0$$

$$C_s(p) = 0$$

Paramètres :

$$\Delta t = 1.10^{-8} \ s$$

$$\Delta z = \frac{L}{nz} = 1, 10^{-5} \ m$$

a. Calcul de la concentration du soluté dans le fluide C

➤ Décomposition LU

Le système d'équations linéaires de l'équation (22), rappelée ci-dessous, est traité sous forme matricielle $M.X = B$.

$$C_{n-1}^{t+1} \left(-\frac{u}{\Delta z} - \frac{Dz}{\Delta z^2} \right) + C_n^{t+1} \left(\frac{u}{\Delta z} + \frac{1}{\Delta t} + \frac{2Dz}{\Delta z^2} \right) + C_{n+1}^{t+1} \left(-\frac{Dz}{\Delta z^2} \right) = C_n^t \left(K_r + \frac{1}{\Delta t} \right) + K_r C_{S_n}^t$$

Avec les conditions limites pour $n = 1$:

$$C_1^{t+1} \left(1 + \frac{Dz}{u\Delta z} \right) + C_2^{t+1} \left(-\frac{Dz}{u\Delta z} \right) = C_{in}$$

Pour $n = nz$:

$$C_{nz}^{t+1} - C_{nz-1}^{t+1} = 0$$

La matrice carrée tridiagonale M est décomposée en trois vecteurs reprenant les valeurs des trois diagonales.

Le vecteur A correspond au vecteur de la diagonale principale.

Le vecteur B correspond au vecteur de la diagonale inférieure.

Le vecteur C correspond au vecteur de la diagonale supérieure.

Le vecteur F correspond au second membre.

- Vecteur A :

Pour $n = 1$: $A(1) = 1 + \frac{Dz}{u\Delta z}$

Pour $2 \leq n \leq nz - 1$: $A(n) = \frac{u}{\Delta z} + \frac{1}{\Delta t} + \frac{2Dz}{\Delta z^2}$

Pour $n = nz$: $A(nz) = 1$

- Vecteur B :

Pour $n = 1$: $B(1) = 0$

Pour $2 \leq n \leq nz - 1$: $B(n) = -\frac{u}{\Delta z} - \frac{Dz}{\Delta z^2}$

Pour $n = nz$: $B(nz) = -1$

- Vecteur C :

Pour $n = 1$: $C(1) = -\frac{Dz}{u\Delta z}$

Pour $2 \leq n \leq nz - 1$: $C(n) = -\frac{Dz}{\Delta z^2}$

Pour $n = nz$: $C(nz) = 0$

- Vecteur F :

Pour $n = 1$: $F(1) = C_{in}$

Pour $2 \leq n \leq nz - 1$: $F(n) = C_n^t \left(K_r + \frac{1}{\Delta t} \right) + K_r C_{S_n}^t$

Pour $n = nz$: $F(nz) = 0$

La méthode de décomposition *LU* avec l'algorithme de Thomas est appliquée à ce système vectoriel pour en extraire le vecteur solution *X* contenant les valeurs de *C* dans chaque intervalle de colonne d'adsorption à un instant donné.

➤ Méthode des lignes

Le système d'EDO obtenu par application de la méthode des lignes (équation (23)) est rappelé ci-après :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = C_2^t \left(\frac{Dz}{\Delta z^2} \right) + C_1^t \left(-\frac{3Dz}{\Delta z^2} - \frac{2u}{\Delta z} - K_t \right) + C_{in} \left(\frac{2Dz}{\Delta z^2} + \frac{2u}{\Delta z} \right) + K_t C_{S_1}^t$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = C_{n-1}^t \left(\frac{Dz}{\Delta z^2} + \frac{u}{\Delta z} \right) + C_n^t \left(-\frac{2Dz}{\Delta z^2} - \frac{u}{\Delta z} - K_t \right) + C_{n+1}^t \left(\frac{Dz}{\Delta z^2} \right) + K_t C_{S_n}^t$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -K_t (C_{nz}^t - C_{S_{nz}}^t)$$

- Euler

En appliquant la méthode d'Euler à l'équation (23) complète, on obtient :

$$C_1^{t+1} = C_1^t + \Delta t \times \left(C_2^t \left(\frac{Dz}{\Delta z^2} \right) + C_1^t \left(-\frac{3Dz}{\Delta z^2} - \frac{2u}{\Delta z} - K_t \right) + C_{in} \left(\frac{2Dz}{\Delta z^2} + \frac{2u}{\Delta z} \right) + K_t C_{S_1}^t \right)$$

$$C_n^{t+1} = C_n^t + \Delta t \times \left(C_{n-1}^t \left(\frac{Dz}{\Delta z^2} + \frac{u}{\Delta z} \right) + C_n^t \left(-\frac{2Dz}{\Delta z^2} - \frac{u}{\Delta z} - K_t \right) + C_{n+1}^t \left(\frac{Dz}{\Delta z^2} \right) + K_t C_{S_n}^t \right)$$

$$C_{nz}^{t+1} = C_{nz}^t + \Delta t \times \left(-K_t (C_{nz}^t - C_{S_{nz}}^t) \right)$$

- RK4

Nous appliquons la méthode RK4 à l'équation (23) complète :

- Pour $n = 1$

$$f(y) = C_1^t + \Delta t \times \left(C_2^t \left(\frac{Dz}{\Delta z^2} \right) + C_1^t \left(-\frac{3Dz}{\Delta z^2} - \frac{2u}{\Delta z} - K_t \right) + C_{in} \left(\frac{2Dz}{\Delta z^2} + \frac{2u}{\Delta z} \right) + K_t C_{S_1}^t \right)$$

$$K_1 = f(y)$$

$$K_2 = f\left(y + \frac{\Delta t K_1}{2}\right)$$

$$K_3 = f\left(y + \frac{\Delta t K_1}{2}\right)$$

$$K_4 = f(y + \Delta t K_3)$$

$$C_1^{t+1} = C_1^t + \frac{K_1 + 2 \times K_2 + 2 \times K_3 + K_4}{6}$$

- Pour $2 \leq n \leq nz - 1$

$$f(y) = C_n^t + \Delta t \times \left(C_{n-1}^t \left(\frac{Dz}{\Delta z^2} + \frac{u}{\Delta z} \right) + C_n^t \left(-\frac{2Dz}{\Delta z^2} - \frac{u}{\Delta z} - K_t \right) + C_{n+1}^t \left(\frac{Dz}{\Delta z^2} \right) + K_t C_{S_n}^t \right)$$

$$K_1 = f(y)$$

$$K_2 = f\left(y + \frac{\Delta t K_1}{2}\right)$$

$$K_3 = f\left(y + \frac{\Delta t K_1}{2}\right)$$

$$K_4 = f(y + hK_3)$$

$$C_n^{t+1} = C_n^t + \frac{K_1 + 2 \times K_2 + 2 \times K_3 + K_4}{6}$$

- Pour $n = nz$

$$f(y) = C_{nz}^t + \Delta t \times \left(-K_t (C_{nz}^t - C_{S_{nz}}^t) \right)$$

$$K_1 = f(y)$$

$$K_2 = f\left(y + \frac{\Delta t K_1}{2}\right)$$

$$K_3 = f\left(y + \frac{\Delta t K_1}{2}\right)$$

$$K_4 = f(y + hK_3)$$

$$C_{nz}^{t+1} = C_{nz}^t + \frac{K_1 + 2 \times K_2 + 2 \times K_3 + K_4}{6}$$

b. Calcul de la concentration du soluté dans le fluide sur la surface externe de l'adsorbant C_s

➤ Euler

En utilisant la relation 11 :

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{4k_f(1+KC_s)^2}{Kq_m\rho_P D_{Fib}} (C - C_s)$$

Si on lui applique Euler on obtient :

$$C_{s_n}^{t+1} = C_{s_n}^t + \Delta t \times \frac{4k_f(1+KC_{s_n}^t)^2}{Kq_m\rho_P D_{Fib}} (C_n^t - C_{s_n}^t)$$

➤ RK4

Nous reprenons la relation 11 pour lui appliquer RK4 :

$$f(t, y) = K_r(1 + KC_{s_n}^t)^2(C_n^t - C_{s_n}^t)$$

$$K_1 = f(y)$$

$$K_2 = f\left(y + \frac{\Delta t K_1}{2}\right)$$

$$K_3 = f\left(y + \frac{\Delta t K_1}{2}\right)$$

$$K_4 = f(y + hK_3)$$

$$C_n^{t+1} = C_n^t + \frac{K_1 + 2 \times K_2 + 2 \times K_3 + K_4}{6}$$

2.4.Méthode de résolution numérique du modèle LDF

Pour modéliser les courbes de percée d'une colonne d'adsorbant avec le modèle LDF nous avons écrit deux programmes : un premier programme dans lequel nous avons résolu la première équation avec la méthode de décomposition LU et la deuxième équation avec la méthode d'Euler, Puis un deuxième programme avec la même décomposition LU et RK4 pour résoudre la deuxième équation.

Programme 1 : méthode de décomposition LU + Euler

Conditions initiales :

$$A \ t = 0,$$

$$C_b(p) = 0$$

$$q_s(p) = 0$$

Paramètres :

$$\Delta t = 1.10^{-6} \text{ s}$$

$$\Delta z = \frac{L}{nz} = 1, 10^{-5} \text{ m}$$

Programme 2 : méthode de décomposition + RK4

Conditions initiales :

$$A \ t = 0,$$

$$C_b(p) = 0$$

$$q_s(p) = 0$$

Paramètres :

$$\Delta t = 1.10^{-5} \text{ s}$$

$$\Delta z = \frac{L}{nz} = 1, 10^{-5} \text{ m}$$

a. Calcul de la concentration en soluté dans le fluide C

Le principe est identique à celui présenté dans le paragraphe a. de la méthode à l'équilibre (paragraphe 2.3.a.).

b. Calcul de la quantité adsorbée à l'interface fluide-solide q_s

Nous avons l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial q_s}{\partial t} = \frac{Kr_1 \left(C - \frac{q_s}{q_m K - K q_s} \right) + Kr_2 \frac{\partial C}{\partial t}}{\left(1 + \frac{Kr_2 q_m K}{(q_m K - K q_s)^2} \right)}$$

Si nous appliquons Euler, nous obtenons directement :

$$q_{s_n}^{t+1} = q_{s_n}^t + \Delta t \times \frac{Kr_1 \left(C - \frac{q_s}{q_m K - K q_s} \right) + Kr_2 \frac{\partial C}{\partial t}}{\left(1 + \frac{Kr_2 q_m K}{(q_m K - K q_s)^2} \right)}$$

Nous allons maintenant employer la méthode RK4 pour calculer la valeur de C_s au temps $t+1$:

$$f(y) = \frac{Kr_1 \left(C - \frac{q_s}{q_m K - K q_s} \right) + Kr_2 \frac{\partial C}{\partial t}}{\left(1 + \frac{Kr_2 q_m K}{(q_m K - K q_s)^2} \right)}$$

$$K_1 = f(y)$$

$$K_2 = f\left(y + \frac{\Delta t K_1}{2}\right)$$

$$K_3 = f\left(y + \frac{\Delta t K_1}{2}\right)$$

$$K_4 = f(y + h K_3)$$

$$C_{s_n}^{t+1} = C_{s_n}^t + \frac{K_1 + 2 \times K_2 + 2 \times K_3 + K_4}{6}$$

IV. Résultats des différentes simulations

Dans cette partie, nous donnerons et expliquerons les résultats obtenus à l'aide des différents programmes.

1. Comparaison entre les différentes méthodes à l'équilibre

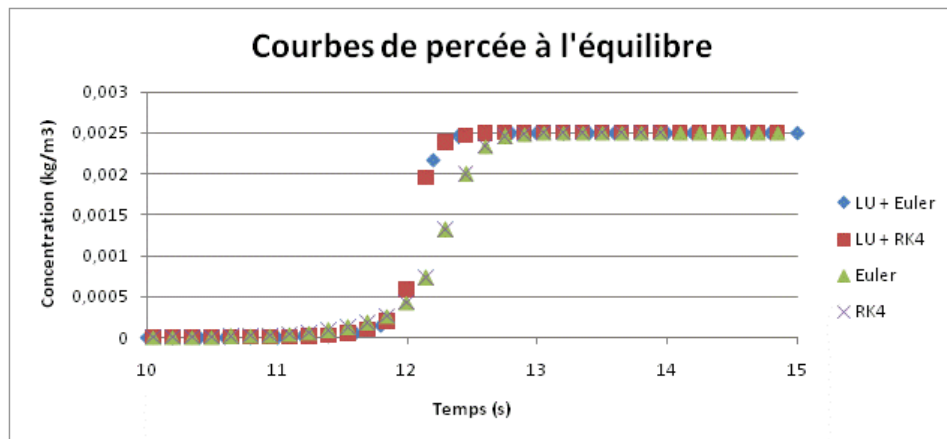


Figure 5 Courbes de percée du modèle à l'équilibre

D'après la [figure 5](#), nous observons que pour le modèle à l'équilibre, la concentration du composé dans le fluide en fin de colonne est quasi nulle jusqu'à 12 secondes, puis augmente de manière forte jusqu'à environ 12,5 secondes et finalement tend vers la concentration du composé dans le fluide en entrée de colonne, soit $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}$.

Nous remarquons que lorsque l'on utilise la méthode de décomposition LU pour résoudre la première équation, les courbes de percée se superposent avec les deux méthodes (Euler et RK4) de résolution de la seconde équation qui calcule C_s .

De la même manière, lorsque les deux équations sont résolues avec Euler ou Runge-Kutta, les deux courbes se superposent. Ce résultat n'est pas surprenant car ces courbes ont été obtenues avec des pas de temps très faibles ($1 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ et $2 \cdot 10^{-8} \text{ s}$). Or, la méthode de RK4 est efficace pour des pas de temps plus grands car elle calcule une moyenne dans un même intervalle donc plus l'intervalle est petit plus la moyenne se rapproche de la valeur du centre qui correspond aux résultats donnés par la méthode d'Euler.

Cependant, nous constatons une différence de percée. En effet, lors de la percée avec la méthode LU, nous avons une droite quasi verticale alors qu'avec Euler ou RK4 la pente est plus faible. Pour utiliser la décomposition LU nous avons discrétisé l'équation à l'aide du schéma implicite alors que la méthode des lignes débouche sur un schéma explicite, moins stable. Le schéma implicite étant plus précis, nous pouvons supposer que les deux premières courbes correspondent davantage aux courbes de percée avec le modèle à l'équilibre. Pour faire converger les courbes de percée des méthodes d'Euler et RK4 seules avec celles couplant LU et Euler ou RK4, il faudrait diminuer le pas de temps ($< 10^{-8} \text{ s}$), ce qui rendrait considérablement le temps de calcul.

2. Comparaison pour le modèle LDF entre différentes valeurs de k_p

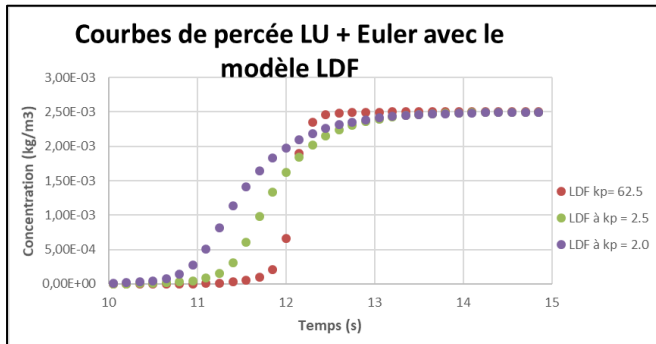


Figure 6 Courbes de percée LU + Euler avec le modèle LDF pour différents k_p

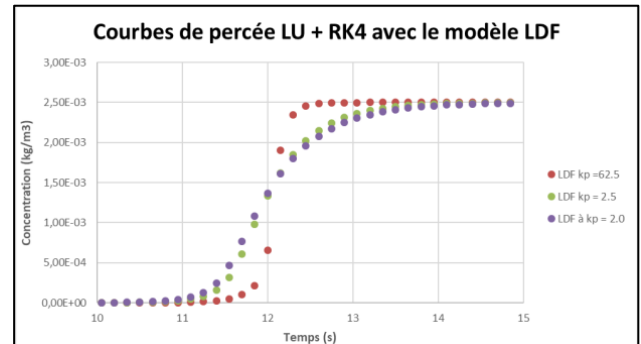


Figure 7 Courbes de percée LU + RK4 avec le modèle LDF pour différents k_p

Les [figure 6](#) et [figure 7](#) ont des résultats quasi similaires. Comme nous l'avons vu dans le [IV.1](#), la méthode de décomposition LU avec Euler et la méthode de décomposition LU avec RK4 donnent des résultats qui se superposent. La seule différence se fait quand la courbe pour laquelle k_p est égal à 2,0. En effet, dans la [figure 7](#), le k_p égal à 2,0 se confond avec le k_p égal à 2,5 alors que dans la [figure 6](#), la percée a lieu plus tôt à environ 11 secondes.

Nous pouvons observer que lorsque k_p est égal à 62,5 la percée a lieu à 12 secondes et se fait très rapidement car la courbe est très verticale. Nous pouvons donc assimiler cette courbe au modèle à équilibre qui considère que l'adsorption du soluté est instantanée lorsque le soluté est à la surface de l'adsorbant et où nous retrouvons cette caractéristique.

Lorsque k_p est égal à 2,5, la percée commence à 11,5 secondes et se fait plus progressivement. La concentration du composé dans le fluide en fin de colonne atteint la valeur de la concentration en début de colonne à environ 13,5 secondes. Cette montée plus lente est expliquée par le fait que le modèle LDF prend en compte la cinétique de transfert intraparticulaire dans l'adsorbant.

Lorsque k_p est égal à 2,0 la percée se fait également progressivement et a lieu plus tôt que la précédente (environ 11 secondes). Dans ce cas, on note une différence d'allure de courbe entre les méthodes LU-Euler et LU-RK4, qui provient de l'instabilité de la méthode d'Euler par rapport à celle de RK4.

Enfin si l'on choisit une valeur de k_p inférieure à 2, on pourrait s'attendre à ce que la percée se fasse avant la courbe pour k_p est égal à 2,0. Mais en réalité nous obtenons une courbe avec une percée plus tardive que la 62,5. Ce résultat n'a pas de signification physique mais illustre bien l'instabilité du schéma numérique lié à la méthode explicite et à la méthode d'Euler.

3. Comparaison entre le modèle à l'équilibre et le modèle LDF

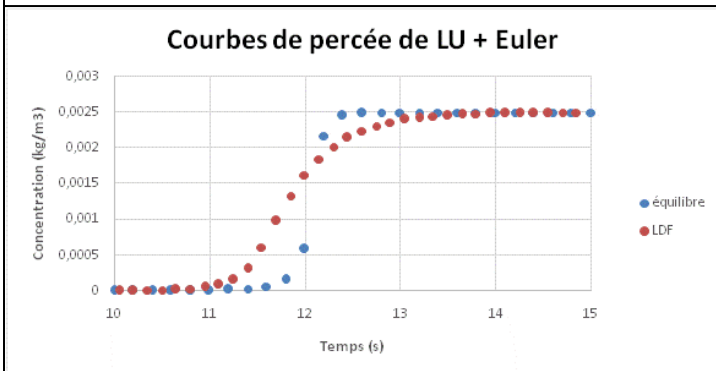


Figure 8 Courbes de percée LU + Euler avec le modèle à l'équilibre et LDF

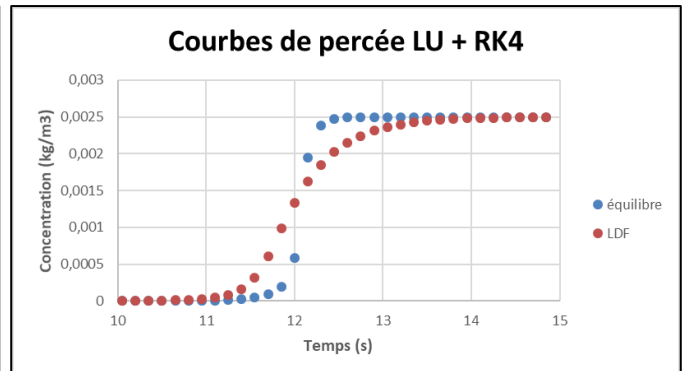


Figure 9 Courbes de percée LU + RK4 avec le modèle à l'équilibre et LDF

D'après l'interprétation faite dans le [IV.2](#), nous comparons le modèle à l'équilibre avec le modèle LDF en utilisant les résultats correspondants au k_p égal à 2,5. Nous constatons qu'une fois de plus les courbes obtenues avec le modèle LU suivi d'Euler sont similaires aux courbes obtenues avec la méthode LU et la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. Elles ne sont pas toutefois identiques. Cela provient probablement des performances moindres de la méthode d'Euler par rapport à celles de Runge-Kutta.

En observant les deux graphiques nous pouvons voir que la courbe de percée à l'équilibre a une percée plus tardive mais plus directe que la courbe de percée avec le modèle LDF.

D'après la [figure 8](#), dans le premier programme obtenu avec la méthode de décomposition LU pour la première équation et la méthode d'Euler pour la seconde équation, à l'équilibre le temps de percée a lieu à environ 12 secondes et la concentration maximale de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ est atteinte à environ 12,5 secondes. Par ailleurs, avec le modèle LDF la percée commence à environ 11,5 secondes mais atteint son maximum à environ 13 secondes.

Et d'après la [figure 9](#), dans le deuxième programme où sont utilisées la méthode LU pour la première équation et RK4 pour la seconde, nous retrouvons des résultats similaires.

Ce résultat est cohérent avec la théorie de ces deux modèles. En effet, le modèle à l'équilibre considère que lorsque le soluté se trouve au contact de la surface externe du solide, il est directement adsorbé. Alors que le modèle LDF tient compte de la cinétique de diffusion intraparticulaire du soluté dans les pores de l'adsorbant. Ainsi, plus la valeur de k_p est faible, plus la cinétique de diffusion dans les pores est lente avec pour conséquence une percée plus rapide de la colonne d'adsorption. La cinétique de transfert globale est fixée par l'étape la plus lente, la diffusion intraparticulaire dans le cas présent.

Conclusion

Pour conclure, ce travail m'a permis d'apprendre de nombreuses notions :

Le principe de fonctionnement d'une colonne d'adsorption en lit fixe. En effet, il s'agit d'une colonne dans lequel est introduit un adsorbant tel que le charbon actif, gel de silice ou zéolithes. La colonne présente une certaine porosité et les adsorbants contiennent également une porosité. Une colonne d'adsorption est comparable à une grande éponge. Ensuite nous introduisons un fluide dans la colonne qui contient un certain constituant que nous voulons récupérer ou séparer.

Nous avons pu remarquer que l'utilisation du modèle Linear Driving Force est plus adapté car il se rapproche plus de la réalité car il tient compte de la cinétique de transfert du soluté dans les pores de l'adsorbant. Nous remarquons cette différence dans les courbes de percée qui ont des pentes plus faibles qu'avec le modèle à l'équilibre. Ces modèles permettent d'avoir des calculs assez simples et d'avoir une idée du résultat que l'on obtiendrait si l'on faisait l'expérimentation.

De plus, lors de ce travail nous avons pu vérifier l'efficacité de la méthode d'Euler et de Runge-Kutta d'ordre 4. Nous observons que lorsque le pas de temps n'est pas trop faible (10^{-6}) l'utilisation de Runge-Kutta est plus adapté et permet d'avoir une meilleure précision mais un temps de calcul plus long. Cependant, lorsque le pas de temps est plus faible (10^{-8}) l'utilisation d'Euler est plus adaptée car les résultats sont similaires mais la durée de calcul est plus courte.

Dans les courbes de percée qui ont été tracées le temps de percée est d'environ 12 secondes pour le modèle à l'équilibre et d'environ 11,5 seconde pour le modèle LDF. C'est le temps nécessaire au perçage du filtre pour qu'un constituant du fluide arrive en fin de colonne. Puis la concentration tend vers la concentration du constituant en début de colonne.

Après ces recherches, nous pouvons nous pencher sur d'autres travaux tels que mener une étude que nous avons faite avec le modèle à l'équilibre et LDF sur un lit fluidisé ou sur un concentrateur à roue. De plus, il est possible d'étudier les courbes de percée en multi constituant. Enfin, nous pouvons étudier l'adsorption en lit fixe en utilisant un modèle plus précis qui tient compte non seulement de la diffusion à la surface de l'adsorbant mais également la diffusion à l'intérieur du solide.

Bibliographie

- Line Fournel, Pierre Mocho, Ross Brown, Pierre le Croirec. *Modeling breakthrough curves of volatile organic compounds on activated carbon fibers*, DOI 10.1007/s10450-010-9207-4, (2010).
- Vincent Chevalier. *Purification de l'air des cabines aéronautiques : Elaboration d'adsorbants innovants et compréhension de leurs comportements à des teneurs en composés organiques volatils sub-ppm*, (2018).
- Kenji Ikeda, Haruhiko Ohya, Osamu Kanemitsu, Kazuo Shimomura, Vol 28 Issue 1, page 227-239. *La courbe de percée de l'adsorption en lit fixe pour une isotherme favorable*. DOI 10.1016/0009-2509(73)85103-6 (1973).
- S.Sircar, J.R.Huften, 137-147. *Why does the linear driving force model for adsorption kinetics work ?*(2000)
- Hsiao-Kuo Hsuen, *An improved linear driving force approximation for intraparticle adsorption* (2000)
- Zhe Xu, Jian-guo Cai, Bing-cai Pan, *Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems*,doi :10.1631/jzus.A1300029,(2013)

Annexe:

Sommaire

I-	Programmes avec le modèle à l'équilibre.....	I
1-	Programme 1 : LU + Euler.....	I
2-	Programme 2 : LU + RK4.....	III
3-	Programme 3 : Double RK4.....	V
4-	Programme 4 : Double Euler.....	VII
II-	Programmes avec le modèle LDF.....	IX
1-	Programme 1 : LU + Euler.....	IX
2-	Programme 2 : LU + RK4.....	XI
III-	Sous-programmes utilisés.....	XIII
1-	LU_tridiag.....	XIII
2-	RK4_dcsdt.....	XIV
3-	RK4_dcbdt.....	XV
4-	Euler_dcdt.....	XVI
5-	RK4_dqsdt.....	XVII

I- Programmes avec le modèle à l'équilibre

1- Programme 1 : LU + Euler

 programme1 - Bloc-notes

Fichier Edition Format Affichage ?

%Entrées données

%-----%

```
nz = 500;
epsb = 0.97;           %porosité du lit
Qv = 1.5*10^-2;        %débit volumique effluent(m3/s)
L = 0.005;             %hauteur du lit(m)
D = 0.066;            %diamètre du lit (m)
Dz = 2.47*10^-3;       %coefficient de dispersion axiale (m2/s)
Dfib = 1.5*10^-6;      %diffusivité surface solide (m2/s)
ro = 2050;             %masse volumique adsorbant (kg/m3)
kf = 5;               %coefficient de transfert externe (m/s)
Cin = 2.5*10^-3;       %concentration soluté entrée colonne (mol ou kg/m3)
qm = 0.446;           %capacité d'adsorption monocouche(kg soluté /kg adsorbant)
K = 11900;            %constante de Langmuir (m3/ mol ou kg)
np = 100;             %nombre de points dans fichier résultat np
```

%condition Courant Frederich Levy $\text{deltat}/\text{deltaz}^2 < 1$ (≈ 0.75)

deltaz = L/nz; %calcul pas d'espace

deltat = 1*10^-6; %calcul pas de temps

v = 4*Qv/(3.14159265*D^2*epsb); %calcul vitesse intersticielle (m/s)

Kt = 4*kf*(1-epsb)/(Dfib*epsb);

nt = 10000000; %nombre d'itération

%Création des matrices A, B, C

%-----%

```
A = zeros(nz,1);
A(1) = 1 + Dz/(v*deltaz);
for p = 2: nz-1
    A(p) = v/deltaz + 1/deltat + 2*Dz/(deltaz)^2;
end
A(nz) = 1;

B = zeros(nz,1);
B(1) = 0;
for p = 2: nz-1
    B(p) = -v/deltaz - Dz/(deltaz)^2;
end
B(nz) = -1;

C = zeros(nz,1);
C(1) = -Dz/(v*deltaz);
for p = 2: nz-1
    C(p) = -Dz/(deltaz)^2;
end
C(nz) = 0;
```

```

%Conditions initiales
%-----%
fileID = fopen('courbepercee','wt');
X = zeros(nz,1);
Cb = zeros(nz,1);
Cs = zeros(nz-1,1);

Cb(p) = 0;
Cs(p) = 0;

cpt = 0;          %compteur de tour
t = 0;
npt = nt/np;

%Grosse boucle q = 2:nt
%-----%

for j = 2:nt %n+1

    cpt = cpt+1;
    t = t + deltat;

    F = zeros(nz,1);
    F(1) = Cin;
    for p = 2:nz-1
        F(p) = Cb(p)*(-Kt+1/deltat) + Kt*Cs(p);
    end
    F(nz) = 0;

    Cbm = Cb;      %mise en mémoire en Cb(n)

%Subroutine LU
%-----%

    X = LU_tridiag(A, B, C, nz, F);      %appelle la subroutine

    Cb = X;

%Calcul de Cs
%-----%

    Cs(1) = 0;
    for p = 2:nz-1
        Cs(p) = Cs(p) + deltat*4*kf/(ro*K*qm*Dfib)*(1+K*Cs(p))^2*(Cbm(p) - Cs(p));
    end

%Sauvergarde des données
%-----%

    if cpt == npt
        fprintf(fileID, '%f %e\n ',t, Cb(nz));
        cpt = 0;
    end

end

fclose(fileID)

```


2- Programme2 : LU + RK4

 programme2 - Bloc-notes

Fichier Edition Format Affichage ?

%Entrées données

%-----%

```
nz = 500;
epsb = 0.97;           %porosité du lit
Qv = 1.5*10^-2;        %débit volumique effluent(m3/s)
L = 0.005;             %hauteur du lit(m)
D = 0.066;             %diamètre du lit (m)
Dz = 2.47*10^-3;       %coefficient de dispersion axiale (m2/s)
Dfib = 1.5*10^-6;      %diffusivité surface solide (m2/s)
ro = 2050;             %masse volumique adsorbant (kg/m3)
kf = 5;               %coefficient de transfert externe (m/s)
Cin = 2.5*10^-3;       %concentration soluté entrée colonne (mol ou kg/m3)
qm = 0.446;           %capacité d'adsorption monocouche(kg soluté /kg adsorbant)
K = 11900;            %constante de Langmuir (m3/ mol ou kg)
np = 100;             %nombre de points dans fichier résultat np
```

%condition Courant Frederich Levy $\text{deltat}/\text{deltaz}^2 < 1$ (=0.75)

deltaz = L/nz; %calcul pas d'espace

deltat = 1*10^-6; %calcul pas de temps

$v = 4*Qv/(3.14159265*D^2*epsb)$; %calcul vitesse intersticielle (m/s)

$Kt = 4*kf*(1-epsb)/(Dfib*epsb)$;

$Kr = kf*4/(Dfib*ro*K*qm)$;

nt = 15000000; %nombre d'itération

%Création des matrices A, B, C

%-----%

```
A = zeros(nz,1);
A(1) = 1 + Dz/(v*deltaz);
for p = 2: nz-1
    A(p) = v/deltaz + 1/deltat + 2*Dz/(deltaz)^2;
end
A(nz) = 1;

B = zeros(nz,1);

B(1) = 0;
for p = 2: nz-1
    B(p) = -v/deltaz - Dz/(deltaz)^2;
end
B(nz) = -1;

C = zeros(nz,1);
C(1) = -Dz/(v*deltaz);
for p = 2: nz-1
    C(p) = -Dz/(deltaz)^2;
end
C(nz) = 0;
```

```

%Conditions initiales
%-----%
fileID = fopen('courbepercee','wt');
X = zeros(nz,1);
Cb = zeros(nz,1);
Cs = zeros(nz-1,1);

Cb(p) = 0;
Cs(p) = 0;

cpt = 0;          %compteur de tour
t = 0;
npt = nt/np;

%Grosse boucle q = 2:nt
%-----%

for j = 2:nt %n+1

    cpt = cpt+1;
    t = t + deltat;

    F = zeros(nz,1);
    F(1) = Cin;
    for p = 2:nz-1
        F(p) = Cb(p)*(-Kt+1/deltat) + Kt*Cs(p);
    end
    F(nz) = 0;

    Cbm = Cb;          %mise en mémoire en Cb à l'instant n

%Subroutine LU
%-----%

    X = LU_tridiag(A, B, C, nz, F);          %appelle la fonction

    Cb = X;

%RK-4
%-----%

    Cs = rk4_dcsdt(Cs, deltat, nz, Kr, K, Cbm);          %appelle la fonction

%Sauvegarde des données
%-----%
    if cpt == npt
        fprintf(fileID, '%f %e\n ',t, Cb(nz));
        cpt = 0;
    end

end

fclose(fileID)

```

3- Programme3 : RK4

 programme3 - Bloc-notes

Fichier Edition Format Affichage ?

%Programme avec 2 RK4 : pour dCb/dt et dCs/dt

%-----%

%Entrées données

%-----%

```
nz = 500;
epsb = 0.97;           %porosité du lit
Qv = 1.5*10^-2;        %débit volumique effluent(m3/s)
L = 0.005;             %hauteur du lit(m)
D = 0.066;             %diamètre du lit (m)
Dz = 2.47*10^-3;       %coefficient de dispersion axiale (m2/s)
Dfib = 1.5*10^-6;      %diffusivité surface solide (m2/s)
ro = 2050;              %masse volumique adsorbant (kg/m3)
kf = 5;                %coefficient de transfert externe (m/s)
Cin = 2.5*10^-3;       %concentration soluté entrée colonne (mol ou kg/m3)
qm = 0.446;            %capacité d'adsorption monocouche(kg soluté /kg adsorbant)
K = 11900;             %constante de Langmuir (m3/ mol ou kg)
np = 100;              %nombre de points dans fichier résultat np
```

%condition Courant Frederich Levy $\text{deltat}/\text{deltaz}^2 < 1$ (≈ 0.75)

deltaz = L/nz; %calcul pas d'espace

deltat = 2*10^-8; %calcul pas de temps

v = 4*Qv/(3.14159265*D^2*epsb); %calcul vitesse intersticielle (m/s)

Kt = 4*kf*(1-epsb)/(Dfib*epsb);

Kr = kf*4/(Dfib*ro*K*qm);

nt = 750000000; %nombre d'itération

%Conditions initiales

%-----%

fileID = fopen('resultats methode lignes','wt');

X = zeros(nz,1);

Cb = zeros(nz,1);

Cs = zeros(nz,1);

for p = 1:nz

 Cb(p) = 0;

 Cs(p) = 0;

end

cpt = 0; %compteur de tour

t = 0;

npt = nt/np;

```

%RK4 : dCb/dt + dCs/dt
%-----%

for j = 2:nt

    cpt = cpt + 1;
    t = t + deltat;

    Cbm = rk4_dcbdt(Cb, deltat, deltaz, nz, Dz, v, Kt, Cs, Cin);    %appelle fonction dCb/dt

    Cs = rk4_dcsdt(Cs, deltat, nz, Kr, K, Cb);                    %appelle fonction dCs/dt

    Cb = Cbm;

%Sauvegarde des données
%-----%

    if cpt == npt
        fprintf(fileID, '%f %e\n ',t,Cb(nz));
        cpt = 0;
    end

end

fclose(fileID)

```

4- Programme4 : Euler

```
%Euler

%Entrées données
%-----%

nz = 500;
epsb = 0.97;           %porosité du lit
Qv = 1.5*10^-2;        %débit volumique effluent(m3/s)
L = 0.005;             %hauteur du lit(m)
D = 0.066;            %diamètre du lit (m)
Dz = 2.47*10^-3;       %coefficient de dispersion axiale (m2/s)
Dfib = 1.5*10^-6;      %diffusivité surface solide (m2/s)
ro = 2050;             %masse volumique adsorbant (kg/m3)
kf = 5;               %coefficient de transfert externe (m/s)
Cin = 2.5*10^-3;       %concentration soluté entrée colonne (mol ou kg/m3)
qm = 0.446;           %capacité d'adsorption monocouche(kg soluté /kg adsorbant)
K = 11900;            %constante de Langmuir (m3/ mol ou kg)
np = 100;             %nombre de points dans fichier résultat np

%condition Courant Frederich Levy deltat/deltaz^2<1 (=0.75)
deltaz = L/nz;         %calcul pas d'espace
deltat = 1*10^-8;      %calcul pas de temps

v = 4*Qv/(3.14159265*D^2*epsb); %calcul vitesse intersticielle (m/s)
Kt = 4*kf*(1-epsb)/(Dfib*epsb);
Kr = kf*4/(Dfib*ro*K*qm);

nt = 1500000000;       %nombre d'itération

%Conditions initiales
%-----%
fileID = fopen('resultats Euler','wt');
Cb = zeros(nz,1);
Cbm = zeros(nz,1);
Cs = zeros(nz,1);

for p = 1:nz
    Cb(p) = 0;
    Cs(p) = 0;
end

cpt = 0;
t = 0;
npt = nt/np;
```

```

%à t+1
%-----%

for j = 2:nt

    cpt = cpt + 1;
    t = t + deltat;

    %Calcul de Cb
    %-----%

    Cbm = euler_dcdt(nz, v, Cb, Cin, Dz, Kt, deltaz, deltat, Cs);

    %Calcul de Cs
    %-----%

    for p = 1:nz-1
        Cs(p) = Cs(p) + deltat*Kr*(1+K*Cs(p))^2*(Cb(p) - Cs(p));
    end

    Cs(nz) = Cs(nz-1);

    Cb = Cbm;

    %Sauvegarde des données
    %-----%

    if cpt == npt
        fprintf(fileID, '%f %e\n ',t,Cb(nz));
        cpt = 0;
    end

end

fclose(fileID)

```

II- Programme avec le modèle LDF

1- Programme 1 : LU + Euler

programme1 - Bloc-notes

Fichier Edition Format Affichage ?

```
%Entrées données
%-----%
nz = 500;
epsb = 0.97;           %porosité du lit
Qv = 1.5*10^-2;        %débit volumique effluent(m3/s)
L = 0.005;            %hauteur du lit(m)
D = 0.066;            %diamètre du lit (m)
Dz = 2.47*10^-3;      %coefficient de dispersion axiale (m2/s)
Dfib = 1.5*10^-6;      %diffusivité surface solide (m2/s)
ro = 2050;            %masse volumique adsorbant (kg/m3)
kf = 5;               %coefficient de transfert externe (m/s)
kp = 2.0;
Cin = 2.5*10^-3;       %concentration soluté entrée colonne (mol ou kg/m3)
qm = 0.446;           %capacité d'adsorption monocouche(kg soluté /kg adsorbant)
K = 11900;            %constante de Langmuir (m3/ mol ou kg)
np = 100;             %nombre de points dans fichier résultat np

%condition Courant Frederick Levy deltat/deltaz^2<1 (=0.75)
deltaz = L/nz;         %calcul pas d'espace
deltat = 1*10^-6;      %calcul pas de temps

v = 4*Qv/(3.14159265*D^2*epsb);      %calcul vitesse intersticielle (m/s)
Kt = 4*kf*(1-epsb)/(Dfib*epsb);
Kr = 4*kf/(Dfib*ro);
Kr2 = 4*kf/(Dfib*ro*kp);

nt = 15000000;          %nombre d'itération

%Création des matrices A, B, C
%-----%

A = zeros(nz,1);
A(1) = 1 + Dz/(v*deltaz);
for p = 2: nz-1
    A(p) = v/deltaz + 1/deltat + 2*Dz/(deltaz)^2;
end
A(nz) = 1;

B = zeros(nz,1);
B(1) = 0;
for p = 2: nz-1
    B(p) = -v/deltaz - Dz/(deltaz)^2;
end
B(nz) = -1;

C = zeros(nz,1);
C(1) = -Dz/(v*deltaz);
for p = 2: nz-1
    C(p) = -Dz/(deltaz)^2;
end
C(nz) = 0;
```

```

%Conditions initiales
%------%
fileID = fopen('courbepercee','wt');
X = zeros(nz,1);
Cb = zeros(nz,1);
qs = zeros(nz-1,1);

Cb(p) = 0;
qs(p) = 0;

cpt = 0;          %compteur de tour
t = 0;
npt = nt/np;

%Grosse boucle q = 2:nt
%------%
for j = 2:nt %n+1

    cpt = cpt+1;
    t = t + deltat;

    F = zeros(nz,1);
    F(1) = Cin;
    for p = 2:nz-1
        F(p) = Cb(p)*(1/deltat - Kt) + Kt*qs(p)/(K*qm - K*qs(p));
    end
    F(nz) = 0;

    Cbm = Cb;      %mise en mémoire en Cb(n)

%Subroutine LU
%------%

    X = LU_tridiag(A, B, C, nz, F);      %appelle la subroutine

    Cb = X;

%Calcul de qs
%------%

    for p = 2:nz-1

        qs(p) = qs(p) + deltat*(Kr*(Cbm(p)-qs(p))/(K*qm - K*qs(p))) + Kr2*(Cb(p)-Cbm(p))/deltat/(1 + Kr2*K*qm/(K*qm-K*qs(p))^2);

    end

%Sauvergarde des données
%------%

    if cpt == npt
        fprintf(fileID, '%f %e\n ',t, Cb(nz));
        cpt = 0;
    end

end

fclose(fileID)

```


2- Programme 2 : LU + RK4

programme1 - Bloc-notes

Fichier Edition Format Affichage ?

```
%Entrées données
%------%
nz = 500;
epsb = 0.97;           %porosité du lit
Qv = 1.5*10^-2;        %débit volumique effluent(m3/s)
L = 0.005;             %hauteur du lit(m)
D = 0.066;             %diamètre du lit (m)
Dz = 2.47*10^-3;       %coefficient de dispersion axiale (m2/s)
Dfib = 1.5*10^-6;       %diffusivité surface solide (m2/s)
ro = 2050;             %masse volumique adsorbant (kg/m3)
kf = 5;                %coefficient de transfert externe (m/s)
kp = 2.0;
Cin = 2.5*10^-3;        %concentration soluté entrée colonne (mol ou kg/m3)
qm = 0.446;            %capacité d'adsorption monocouche(kg soluté /kg adsorbant)
K = 11900;             %constante de Langmuir (m3/ mol ou kg)
np = 100;              %nombre de points dans fichier résultat np

%condition Courant Frederick Levy deltat/deltaz^2<1 (=0.75)
deltaz = L/nz;          %calcul pas d'espace
deltat = 1*10^-6;       %calcul pas de temps

v = 4*Qv/(3.14159265*D^2*epsb);      %calcul vitesse intersticielle (m/s)
Kt = 4*kf*(1-epsb)/(Dfib*epsb);
Kr = 4*kf/(Dfib*ro);
Kr2 = 4*kf/(Dfib*ro*kp);

nt = 15000000;              %nombre d'itération

%Création des matrices A, B, C
%------%

A = zeros(nz,1);
A(1) = 1 + Dz/(v*deltaz);
for p = 2: nz-1
    A(p) = v/deltaz + 1/deltat + 2*Dz/(deltaz)^2;
end
A(nz) = 1;

B = zeros(nz,1);
B(1) = 0;
for p = 2: nz-1
    B(p) = -v/deltaz - Dz/(deltaz)^2;
end
B(nz) = -1;

C = zeros(nz,1);
C(1) = -Dz/(v*deltaz);
for p = 2: nz-1
    C(p) = -Dz/(deltaz)^2;
end
C(nz) = 0;
```

```

%Conditions initiales
%-----%
fileID = fopen('courbepercee','wt');
X = zeros(nz,1);
Cb = zeros(nz,1);
qs = zeros(nz-1,1);

Cb(p) = 0;
qs(p) = 0;

cpt = 0;          %compteur de tour
t = 0;
npt = nt/np;

%Grosse boucle q = 2:nt
%-----%

for j = 2:nt %n+1

    cpt = cpt+1;
    t = t + deltat;

    F = zeros(nz,1);
    F(1) = Cin;
    for p = 2:nz-1
        F(p) = Cb(p)*(1/deltat - Kt) + Kt*qs(p)/(K*qm - K*qs(p));
    end
    F(nz) = 0;

    Cbm = Cb;      %mise en mémoire en Cb(n)

%Subroutine LU
%-----%

    X = LU_tridiag(A, B, C, nz, F);      %appelle la subroutine

    Cb = X;

%Calcul de qs
%-----%

    qs = rk4_dqsd(t, qs, deltat, nz, qm, K, Kr, Kr2, Cb, Cbm);

%Sauvergarde des données
%-----%

    if cpt == npt
        fprintf(fileID, '%f %e\n ',t, Cb(nz));
        cpt = 0;
    end

end

fclose(fileID)

```

III- Sous-programmes utilisées

1- LU_tridiag

Ce sous-programme a été utilisé pour chaque programme utilisant la méthode de décomposition LU, soit le programme 1, 2 du modèle à l'équilibre et les deux programmes du modèle LDF.

```
function [X] = LU_tridiag(A, B, C, nz, F)

L(1) = 0;
D(1) = A(1);
E(1) = C(1);

% décomposition LU
for i = 2:nz
    E(i) = C(i);
    L(i) = B(i)/D(i-1);
    D(i) = A(i) - L(i)*C(i-1);
end

% résolution de L*Y = F
Y(1) = F(1);
for i = 2:nz
    Y(i) = F(i) - L(i)*Y(i-1);
end

% résolution de U*X = Y
X(nz) = Y(nz)/D(nz);
for i = nz-1:-1:1
    X(i) = (Y(i) - C(i)*X(i+1))/D(i);
end

end
```

2- RK4_dcsdt

Ce sous-programme a été utilisé pour les programmes 2 et 3 du modèle à l'équilibre.

```
function [Cs] = rk4_dcsdt(Cs, deltat, nz, Kr, K, Cb)

    for p = 1:nz-1

        dydt = Kr*(1+K*Cs(p))^2*(Cb(p)-Cs(p));

        k1 = dydt;

        Csint = Cs + deltat*k1/2;
        k2 = Kr*(1+K*Csint(p))^2*(Cb(p)-Csint(p));

        Csint = Cs + deltat*k2/2;
        k3 = Kr*(1+K*Csint(p))^2*(Cb(p)-Csint(p));

        Csint = Cs + deltat*k3;
        k4 = Kr*(1+K*Csint(p))^2*(Cb(p)-Csint(p));

        Cs(p) = Cs(p) + (k1 + 2*k2 + 2*k3 + k4)*(deltat/6);

    end

    Cs(nz) = Cs(nz-1);

end
```

3- RK4_dcbdt

```
function [Cbm] = rk4_dcbdt(Cb, deltat, deltaz, nz, Dz, v, Kt, Cs, Cin)

%p = 1
%-----%

dydt1 = Cb(2)*Dz/deltaz^2 + Cb(1)*(-3*Dz/deltaz^2 - 2*v/deltaz - Kt) + Cin*(2*Dz/deltaz^2 + 2*v/deltaz) + Kt*Cs(1);

k1 = dydt1;

Cbint = Cb(1) + deltat*k1/2;
k2 = Cb(2)*Dz/deltaz^2 + Cbint*(-3*Dz/deltaz^2 - 2*v/deltaz - Kt) + Cin*(2*Dz/deltaz^2 + 2*v/deltaz) + Kt*Cs(1);

Cbint = Cb(1) + deltat*k2/2;
k3 = Cb(2)*Dz/deltaz^2 + Cbint*(-3*Dz/deltaz^2 - 2*v/deltaz - Kt) + Cin*(2*Dz/deltaz^2 + 2*v/deltaz) + Kt*Cs(1);

Cbint = Cb(1) + deltat*k3;
k4 = Cb(2)*Dz/deltaz^2 + Cbint*(-3*Dz/deltaz^2 - 2*v/deltaz - Kt) + Cin*(2*Dz/deltaz^2 + 2*v/deltaz) + Kt*Cs(1);

Cbm(1) = Cb(1) + (k1 + 2*k2 + 2*k3 + k4)*(deltat/6);

%2<p<nz-1
%-----%

for p = 2:nz-1

    dydt2 = Cb(p-1)*((Dz/deltaz^2)+(v/deltaz))+ Cb(p)*((-2*Dz/deltaz^2)-(v/deltaz)-Kt)+ Cb(p+1)*(Dz/deltaz^2)+Kt*Cs(p);

    l1 = dydt2;

    Cbint = Cb + deltat*l1/2;
    l2 = Cbint(p-1)*((Dz/deltaz^2)+(v/deltaz))+ Cbint(p)*((-2*Dz/deltaz^2)-(v/deltaz)-Kt)+ Cbint(p+1)*(Dz/deltaz^2)+Kt*Cs(p);

    Cbint = Cb + deltat*l2/2;
    l3 = Cbint(p-1)*((Dz/deltaz^2)+(v/deltaz))+ Cbint(p)*((-2*Dz/deltaz^2)-(v/deltaz)-Kt)+ Cbint(p+1)*(Dz/deltaz^2)+Kt*Cs(p);

    Cbint = Cb + deltat*l3;
    l4 = Cbint(p-1)*((Dz/deltaz^2)+(v/deltaz))+ Cbint(p)*((-2*Dz/deltaz^2)-(v/deltaz)-Kt)+ Cbint(p+1)*(Dz/deltaz^2)+Kt*Cs(p);

    Cbm(p) = Cb(p) + (l1 + 2*l2 + 2*l3 + l4)*(deltat/6);

end

%p = nz
%-----%

dydt3 = -Kt*(Cb(nz)-Cs(nz));

h1 = dydt3;

Cbint = Cb(nz) + deltat*h1/2;
h2 = -Kt*(Cbint - Cs(nz));

Cbint = Cb(nz) + deltat*h2/2;
h3 = -Kt*(Cbint - Cs(nz));

Cbint = Cb(nz) + deltat*h3;
h4 = -Kt*(Cbint - Cs(nz));

Cbm(nz) = Cb(nz) + (h1 + 2*h2 + 2*h3 + h4)*(deltat/6);

end
```

4- Euler_dcdt

```
function [Cbm] = euler_dcdt(nz, v, Cb, Cin, Dz, Kt, deltaz, deltat, Cs)

%Calcul de Cb(1)
%-----%

dydt1 = Cb(2)*Dz/deltaz^2 + Cb(1)*(-3*Dz/deltaz^2 - 2*v/deltaz - Kt) + Cin*(2*Dz/deltaz^2 + 2*v/deltaz) + Kt*Cs(1);
Cbm(1) = Cb(1) + deltat*dydt1;

%Calcul de Cb(p)
%-----%

for p = 2:nz-1

    dydt2 = Cb(p-1)*((Dz/deltaz^2)+ (v/deltaz))+ Cb(p)*((-2*Dz/deltaz^2)-(v/deltaz)-Kt)+ Cb(p+1)*(Dz/deltaz^2)+Kt*Cs(p);
    Cbm(p) = Cb(p) + deltat*dydt2;

end

%Calcul de Cb(nz)
%-----%

dydt3 = -Kt*(Cb(nz)-Cs(nz));
Cbm(nz) = Cb(nz) + deltat*dydt3;

end
```

5- RK4_dqsd

```
function [qs] = rk4_dqsd(qs, deltat, nz, qm, K, Kr, Kr2, Cb, Cbm)

    for p = 2:nz-1

        dydt = (Kr*(Cbm(p)-qs(p)/(K*qm - K*qs(p))) + Kr2*(Cb(p)-Cbm(p))/deltat)/(1 + Kr2*K*qm/(K*qm-K*qs(p))^2);
        k1 = dydt;

        qsint = qs + deltat*k1/2;
        k2 = (Kr*(Cbm(p)-qsint(p)/(K*qm - K*qsint(p))) + Kr2*(Cb(p)-Cbm(p))/deltat)/(1 + Kr2*K*qm/(K*qm-K*qsint(p))^2);

        qsint = qs + deltat*k2/2;
        k3 = (Kr*(Cbm(p)-qsint(p)/(K*qm - K*qsint(p))) + Kr2*(Cb(p)-Cbm(p))/deltat)/(1 + Kr2*K*qm/(K*qm-K*qsint(p))^2);

        qsint = qs + deltat*k3;
        k4 = (Kr*(Cbm(p)-qsint(p)/(K*qm - K*qsint(p))) + Kr2*(Cb(p)-Cbm(p))/deltat)/(1 + Kr2*K*qm/(K*qm-K*qsint(p))^2);

        qs(p) = qs(p) + (k1 + 2*k2 + 2*k3 + k4)*(deltat/6);

    end

end
```