

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

10/96

وزارة التربية الوطنية

MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

BIBLIOTHEQUE — المكتبة

Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Simulation d'extraction
solide - liquide
en
réacteur agité

Proposé par :

M^{me} R DERRICHE

Etudié par :

M^{elle} TOURECHE

OUASSILA

Dirigé par :

M^{me} R DERRICHE

PROMOTION

JUIN 1996

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail avec toute ma gratitude :

A mes parents pour les sacrifices consentis afin d'assumer mon avenir

A mes sœurs : Chérifa, Fadila, Mouna, et Souad

A mon frère : Slimane

A mes grands parents et mes oncles

A mes tantes : Hafida, Selma, Fatma, Hamida et Nacéra

A mes amies : Chahrazed, Fadila, Souad, Nadia,

et à tous ceux qui me sont chers, et ceux à qui je suis chère

A toi sœur

Quassila



REMERCIEMENTS

Je remercie DIEU qui m'a donnée le courage et la volonté pour mener à bien ce projet.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Mme R.DERRICHE, chargée de cours à l'E.N.P, qu'elle trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude pour son aide, son sérieux, son suivi, et surtout pour son soutien tout au long de mon travail.

Qu'il me soit permis de remercier très sincèrement Mme S. CHARCHARI, chargée de cours à l'E.N.P et lui exprime ma reconnaissance d'avoir bien voulu accepter de présider le Jury de cette soutenance,

J'exprime mes profonds remerciement à :

Mr. E.H BENYOUCEF chargée de cours à l'E.N.P

Mme. F. YACOUB, chargé de cours à l'E.N.P, pour l'honneur qu'il me font en acceptant de juger et commenter ce travail.

Je remercie vivement Mr SATOR, assistant en analyse numérique au département de génie chimique, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer au Jury.

Je remercie également tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce présent travail et surtout : S. FATMA, A.CHAHRAZED et aussi H. SAMIR pour son intuition.

Monsieur A. HADJIDJ, qu'il trouve ici mes remerciements les plus profonds pour son aide constante et amicale, sans oublier B. KHALIDA, A. HADJAH, et D. NADIA pour leurs précieux apports en matière informatique à mon travail.

الموضوع : تمثيل إستخراج مادة من الصلب عن طريق المائع في مفاعل محرك .

ملخص : نظرا لأهمية عملية إستخراج المائع من الصلب و صعوبة الحصول على المواد اللازمة للتجارب، لجأنا إلى تمثيل هذه الظاهرة تمثيلا رياضيا لإنتشار المادة . من خلال هذا نقدم عدة فرضيات للحصول على معادلة المشتقات الجزئية . حل هذه المعادلة بطريقة الفروق المنتهية يمكننا من معرفة تركيز المادة في كل من الصلب و المائع بدلالة الزمن و مقارنة نتائجها من خلال الدراسة التجريبية التي قام بها بعض الباحثين و إستعملنا بعدها طريقة غوص - نيوتن (إعادة التسوية) من أجل تعيين الخصائص المثلى للتجربة.

Sujet : Simulation d'Extraction solide - liquide en reacteur agité.

Résumé : Vu l'importance de l'opération d'extraction solide - liquide et la difficulté de multiplier les expériences, nous avons modélisé ce phénomène sous forme mathématique, qui à partir de plusieurs hypothèse, a conduit à une equation différentielle aux dérivées partielles.

La méthode des différences finies nous permet d'atteindre la concentration du soluté dans les deux phases solide et liquide en fonction du temps. Par comparaison les valeurs fournies par le modèle et des valeurs expérimentales établis par d'autres chercheurs en conclut des rapports avec nos résultats et après un réajustement avec la méthode de Gauss - Newton nous avons optimiser les paramètres du modèle.

Subject : Simulation solid - liquid extraction by batch.

Abstract : Because of, the importance of the solid - liquid extraction and the difficulty to find the necessary products, we present the material diffusion phenomenon mathematically. throughout this we give many assumptions in order to obtain a partial differenteal equation. The resolution of this equation by the finite differences method enable us to know the material concentration in the liquid and solid according to time. Throughout the comparison of our results with some researchers studies we conclude relation ship with our results and after the rajuster with Gauss - Newton method we optimise like this parametres of the model.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. Extraction solide-liquide	
1-1 - Généralité	3
1-2 - Les méthodes d'extraction solide-liquide	4
1-3 - Processus de transfert matière	5
1-4 - Facteurs intervenant dans l'extraction	6
1-4-1 - Nature et état du solide et du soluté	6
1-4-2 - Nature du solvant	6
1-4-3 - Température du milieu	7
1-4-4 - L'agitation du milieu	7
CHAPITRE II. Le transfert de matière	
II-a - Les équations régissant le transfert de matière	8
II-a-1 - Définition des concentrations, vitesses et flux massiques	8
II-a-2 - Equations de continuité pour un mélange binaire	9
II-b - Modélisation	13
II-b-1 - Introduction	13
II-b-2 - Modèle diffusionnel pour l'extraction dans un réacteur agité.	14
II-c - Résolution numérique des équations de transfert de matière	18
II-c-1 - Introduction	18
II-c-2 - La méthode des différences finies	18
II-c-3 - Méthode explicite	18
CHAPITRE III. Résolution des équations de transfert dans le cas où le coefficient de diffusion est constant.	
III-1 - Discrétisation et résolution	23
III-1-a - Normalisation	23
III-1-b - Discrétisation	25
III-1-c - Stabilité	31

111-2 - Algorithme de résolution	المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات	32
111-3 - Organigramme de résolution	BIBLIOTHEQUE — المكتبة	34
111-4 - Le réajustement	Ecole Nationale Polytechnique	
111-4-1 - Introduction		35
111-4-2 - Le principe de réajustement		36
111-4-3 - Le principe de GAUSS-NEWTON		36
111-4-4 - Algorithme de réajustement		44

CHAPITRE IV : Résolution des équations de transfert dans le cas où le coefficient de diffusion est variable

IV-1 - Introduction		46
IV-2 - Normalisation		49
IV-3 - Discrétisation et calcul des concentrations		51
IV-3-1 - Evolution de la concentration au centre de la particule		51
IV-3-2 - Evolution de la concentration entre le centre et l'interface		53
IV-3-3 - Evolution de la concentration dans la phase liquide		54
IV-3-4 - Evolution de la concentration à la périphérie, à partir de la condition d'équilibre à l'interface		55

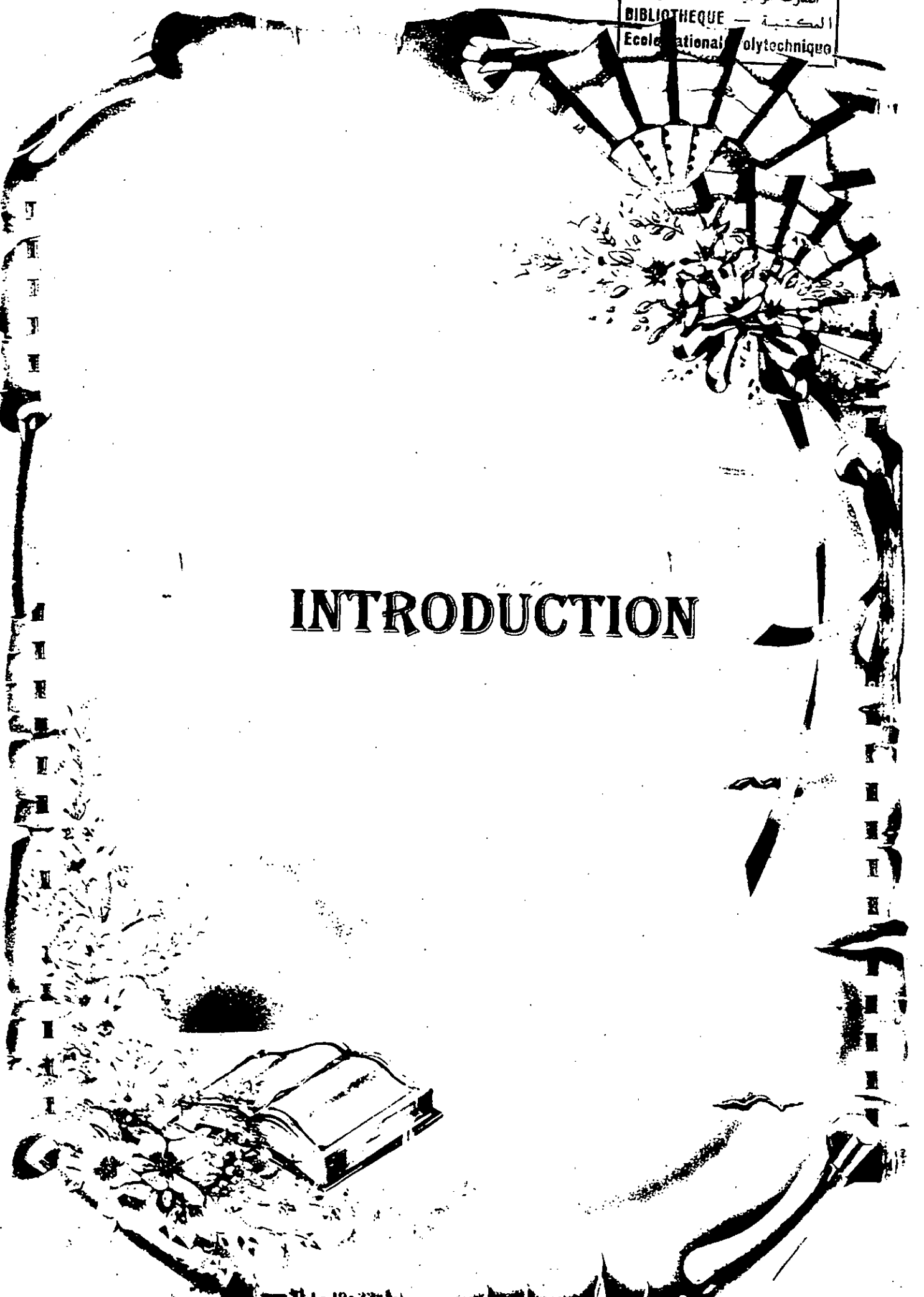
CHAPITRE V : Les applications, les résultats et commentaires

V-1 - Application au cas de l'extraction des pyrethrine		58
V-2 - Application au cas de l'extraction des concrètes de bois de cèdre		60
V-3 - Commentaires		62
- Conclusion		63
- Nomenclature		
- Bibliographie		
- Annexes		
- Figures et programmes		



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole National Polytechnique

INTRODUCTION



INTRODUCTION GENERALE

L'extraction solide-liquide est, parmi les procédés physico-chimique de séparation du génie chimique, devenue une opération technologique industrielle. Cependant pour sa mise en œuvre l'ingénieur doit encore résoudre quelques problèmes délicats concernant la cinétique de l'échange de matière, pour laquelle il n'existe pas d'équivalent des banques de données thermodynamiques, et surtout le choix et l'extrapolation des contacteurs ainsi que l'optimisation économique des unités industrielles.

L'étude de faisabilité d'une opération d'extraction solide-liquide passe généralement par des essais pilotes, souvent coûteux, il serait intéressant de disposer d'un outil de simulation afin de réduire le nombre de ces essais et d'optimiser ainsi le rendement et la vitesse d'extraction, tout en augmentant leur représentativité. Un tel outil peut guider efficacement la recherche de conditions opératoires satisfaisantes.

Ce travail se situe dans le contexte exposé, et vise donc à l'analyse du processus d'extraction. Nous avons choisi comme sujet d'étude un procédé « BATCH » d'extraction, appliqué aux concrètes végétales.

L'objectif de notre travail se résume donc en la modélisation du phénomène de transfert de matière qui régit l'opération d'extraction solide-liquide. Ce modèle sera donc basé sur la première et deuxième loi de FICK. Ainsi la résolution de l'équation différentielle obtenu sera fonction des conditions initiale, aux limites et de différentes hypothèses. Ce modèle déjà établi avait été résolu en considérant dans un premier temps D et m (coefficient de diffusion et coefficient de partage) constants et dans un deuxième temps avec D variable. Pour notre part nous allons reprendre le même travail en changeant le modèle de réajustement qui permet de mieux évaluer ces paramètres, nous avons opté pour la méthode de GAUSS-NEWTON qui est basée sur la technique de moindres carrés.

Nous avons également décidé de changer l'hypothèse tu concernant l'équilibre à l'interface, au lieu de le supposer linéaire, nous le supposons d'abord selon une variation quadratique et ensuite une variation du type isotherme de langmuir.

La résolution est faite à l'aide de méthodes numériques utilisant la méthode des différences finies. Le résultat de cette simulation permettra d'atteindre les profils de concentration du soluté dans les deux phases solide et liquide en fonction du temps.

Pour atteindre notre but nous avons structuré notre travail selon le plan suivant :

Le chapitre I est consacré à la justification du choix du modèle de transfert, à travers un bilan bibliographique.

Au chapitre II nous présentons d'abord : les équations régissant le transfert et, reliant les paramètres du modèle et obtenons après plusieurs hypothèses simplificatrices l'équation aux dérivées partielles qui décrit le phénomène, appelée seconde loi de FICK, ensuite nous passons à la méthode de résolutions des équations de transfert.

Le chapitre III est consacré à l'élaboration de résolution dans le cas du premier modèle avec comme hypothèse la constance du coefficient de diffusion. Et afin de réduire l'erreur un algorithme de réajustement est élaboré en parallèle.

La résolution des équations de transfert dans le cas du deuxième modèle avec comme hypothèse la variation des coefficients D et m est faite au chapitre IV.

Enfin toutes ces réflexions générales d'extraction solide-liquide seront appliquées dans le chapitre V aux cas de l'extraction des pyréthrine et l'extraction des concrètes végétale du bois de cèdre de l'Atlas Algérien par l'héxane dans un extracteur fermé parfaitement agité, et nous présentons ensuite la discussion des résultats.

A high-contrast, black and white illustration of a room. In the upper right, a large, ornate chandelier hangs from the ceiling. In the lower left, a table is set with a book and some decorative items. The room is framed by a dark, textured border.

CHAPITRE I

EXTRACTION SOLIDE - LIQUIDE

I.1 GENERALITES

- L'extraction solide - liquide est le phénomène d'épuisement des **constituants** solubles à partir d'un solide à l'aide d'un solvant. Ce dernier ayant en solution **une** certaine " tolérance " envers le soluté grâce à la similarité dans **les** caractéristiques " Similia Similibus Solvuntur " (le semblable se dissout dans le semblable) [1]
- C'est une opérations très ancienne, adaptée à la récupération de **produit** contenus dans des matières premières tel que les plantes et de certains organes animaux des produits alimentaires, pharmaceutiques, colorants ou odoriférants, en vue de la production de breuvages, drogues, teinture ou parfums [2]
- Historiquement, parfums et arômes sont les premiers produits de ce tpe d'opération. Aujourd'hui encore, l'intérêt commercial de ce marché en croissance continue apparaît clairement : parallèlement, l'émergence de nombre d'application nouvelles, notamment dans les domaines agro-alimentaire et pharmaceutique, justifie les études de développement de procédés modernes et performants [3]
- Dans les industries agro-alimentaires, pharmaceutiques et de la parfumerie de nombreux exemples d'extraction de produits naturels par l'eau, les alcools (éthanol, méthanol), ou par des solvants organiques tels que l'hexane, les solvants chlorés, le benzène ou le toluène (ces deux derniers sont de moins en moins utilisés en raison de la législation sur les produits toxiques) peuvent être cités à titre indicatif :
 - Les extraits de café et de thé (fabrication des préparations solubles) sont produits par traitement à l'eau bouillante : la caféine est extraite à l'eau du café et du thé ; le café décaféiné est obtenu par élimination de la caféine du grain de café vert par un traitement aux solvant chlorés .
 - Le sucre (saccharose) est extrait à l'eau chaude des racines de betteraves.
 - Les huiles alimentaires (colza, soja, arachide) sont retirées des graines oléagineuses par pression puis extraction à l'hexane.

Les parfums naturels sont isolés des plantes (fleurs, racines, tiges) par les alcools ou les corps gras et donnent des teintures, infusions ou pommades

 - Les tanins naturels sont obtenus par traitement à l'eau de l'écorce de certains arbres.

1.2 LES METHODES D'EXTRACTION - SOLIDE - LIQUIDE

- Les opérations d'extraction solide - liquide regroupent plusieurs **méthodes différentes** énumérées ci-après.

- La lixiviation ou lessivage :

Sont à peu près des synonymes. s'applique essentiellement à l'industrie minérale (hydrométallurgie). Le solide (minéral), finement divisé, est mis en contact avec une liqueur d'attaque, chaude ou froide, qui solubilise le soluté.

- La percolation :

Consiste à laisser couler un solvant généralement chaud sur un lit de solides finement divisés afin de dissoudre les composants solubles qui y sont contenus

La préparation du café relève de cette opération.

- La décoction :

Est l'opération dans laquelle le solide est mis à bouillir dans un liquide en vue d'extraire les parties soluble.

Le traitement du malt en brasserie utilise cette méthode.

- L'infusion :

Est la mise en suspension d'un solide dans un liquide chaud (ou l'arrosage du solide par le liquide, afin de dissoudre les constituants utiles, suivie du refroidissement du mélange.

La préparation du thé est l'exemple type de cette opération

- La macération :

Est la mise en contact plus ou moins prolongé à froid d'un solide dans un solvant en vue d'extraire les parties solubles.

- La digestion

Est une macération à chaud. Cette opération et la macération *sont* utilisées particulièrement en pharmacie et en parfumerie.

- L'éluion :

Consiste à enlever une soluté fixé à la surface d'un solide par simple contact avec un solvant.

Elle est fréquemment employée dans les méthodes d'analyses (chromatographie).

I-3 PROCESSUS DE TRANSFERT DE MATIERE : [4]

- L'extraction solide-liquide est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, la matière à extraire, et une phase liquide, le solvant d'extraction, ce dernier dissout un composant cristallisé ou liquide, dénommé soluté, pour donner une solution ou extrait (solvants + soluté) et laisse un solide rappelé résidu, inerte ou insoluble, contenant très peu ou pas du tout de soluté. La totalité de l'opération se déroule en trois étapes théoriques :
- Le passage du soluté dans le solvant (dissolution et transfert).
- Le lavage du solide par du solvant frais ou pauvre en soluté.
- La séparation mécanique du solide.

Ces trois processus sont réalisés soit dans des appareils distincts, soit dans un appareil unique, le transfert du soluté dans le liquide est l'extraction solide-liquide proprement dite, dans ce cas le cadre de l'étude est basé sur cette étape :

Ce transfert exige un certain temps pour être complet, et il est essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène, (vitesse d'extraction), pour définir un appareil d'extraction.

Cette vitesse résultante est régie par trois processus élémentaires de l'échange de matière.

- La dissolution du soluté *Sur la Surface* des particules par le solvant (due à la destruction des poches sécrétrices au cours du prétraitement de la matière première).
- Diffusion du solvant à travers la structure microscopique du solide.
- Transfert de l'huile de l'intérieur du solide vers l'extérieur lui-même comprenant deux étapes :

Chapitre 1 : Extraction solide-liquide

- * Transfert de l'huile de l'intérieur vers la surface externe du solide
- * Transfert de la solution concentrée adhérente au solide vers la **masse du solvant** [1]. Si la dissolution est rapide, vu l'affinité des solutés envers le solvant, les autres phases de transfert restent assez lente et par conséquent c'est d'elles que dépendra la vitesse finale du procédé [1]

I-4 FACTEURS INTERVENANT DANS L'EXTRACTION / [2]

1) Nature et état du solide et du soluté.

Les solides à traiter se présentent sous forme de particules compactes de diverses grosseurs, grosse graine ou fines particules (dans le cas de minerais); et de taille variées, pour les matières premières d'origines végétales (graines, feuilles, racines, ...) le soluté contenu dans ces solides, soit un solide, soit un liquide, réparti plus ou moins régulièrement à des teneurs variables dans le solide. On distingue deux cas de répartition du soluté dans le solide :

- * Si le soluté est localisé en surface du solide, généralement poreux, sa mise en solution est rapide et la vitesse de transfert est très dépendante de la vitesse de diffusion (diffusion surfacique) et peut être accrue par l'agitation du milieu [2]
- * Si le soluté est localisé dans les cellules végétales, à parois très perméables, c'est le cas typique de l'extraction des graines oléagineuses. Le cheminement du soluté à travers ces parois peut être très lent. Le processus est régi par un phénomène de diffusion à travers une membrane ou *osmose*. Dans ces conditions, c'est cette diffusion interne qui gouverne la vitesse de transfert et l'agitation n'a que peu d'influence sur la vitesse de transfert.

2) Nature du solvant :

Le solvant doit être sélectif, posséder une grande capacité de dissolution, non toxique, ininflammable et non explosif. Un bon solvant, sélectif et volatil, fournit des solutions riches en soluté désiré tout en réduisant les opérations d'évaporation et de purification (raffinage)

Les principaux solvants utilisés sont l'eau, les alcools, les hydrocarbures (hexane) et les solvants chlorés, qui sont moins sélectifs que les hydrocarbures, ont des diffusivités plus élevées.

3) Température du milieu

L'élévation de la température a une influence favorable car elle **accroit** souvent la solubilité, et la facilité de diffusion du soluté et diminue la **viscosité** du liquide. toute fois les hautes températures doit être éviter, car dans ces conditions il peut y avoir extraction des composés nuisibles et détérioration des substances extraites.

4) L'agitation du milieu :

L'agitation mécanique des particules dans le solvant, qui a pour objet de maintenir le solide en suspension dans le liquide et de faciliter la diffusion du soluté, a un effet toujours favorable sur l'opération, car c'est un moyen de réduire l'épaisseur de la couche liquide autour du solide c'est à dire diminuer le gradient de concentration d'où la vitesse de diffusion augmente à travers le film de liquide qui l'entoure.



CHAPITRE II

LE TRANSFERT DE MATIERE

Chapitre II : Transfert de matières

II LES EQUATIONS REGISSANT LE TRANSFERT DE MATIERE

Pour étudier le phénomène de diffusion, qui est la migration d'un ou de plusieurs soluté se trouvant dans un solide d'un point du volume occupé par ce mélange vers une phase liquide.

Il faut écrire dans un premier temps les équations générales de continuité, ensuite on traitera des cas particuliers.

II-a-1 DEFINITIONS DES CONCENTRATIONS, VITESSES ET FLUX MASSIQUES [5]

Pour ces définitions on considère deux constituant A et B se trouvant dans un système binaire et on va les résumer dans des tableaux, qui donneront en même temps la nomenclature et les unités

TABLEAU 1 : LES CONCENTRATIONS

- M_i : Masse molaire de constituant (g de / mole)
 ρ : Masse volumique de la solution (g / cm³)
 C : Densité molaire de la solution

	MASSE	MOLES
Concentration de l'espèce A	$X_A = \frac{C_A M_A}{\rho}$ (g de A/cm ³ de solution)	$C_A = \frac{X_A}{M_A}$ (moles de A/cm ³ de solution)
fraction de l'espèce A	$W_A = \frac{X_A}{\rho}$	$X_A = \frac{C_A}{C}$
Totale relations	$\rho = X_A + X_B$ (g/cm ³)	$C = C_A + C_B$ (mole/cm ³)

TABLEAU 2 : VITESSES

	MASSE	MOLE
Vitesse moyenne	$V = \frac{1}{\rho} (X_A V_A + X_B V_B)$	$V' = \frac{1}{C} (C_A V_A + C_B V_B)$
Vitesse de l'espèce A relative à des coordonnées stationnaires V_A		
Vitesse de diffusion de A relative à V $V_A - V$		
Vitesse de diffusion de A relative à $V_A - V'$		

TABLEAU 3 FLUX MASSIQUES ET MOLAIRES DE TRANSFERT

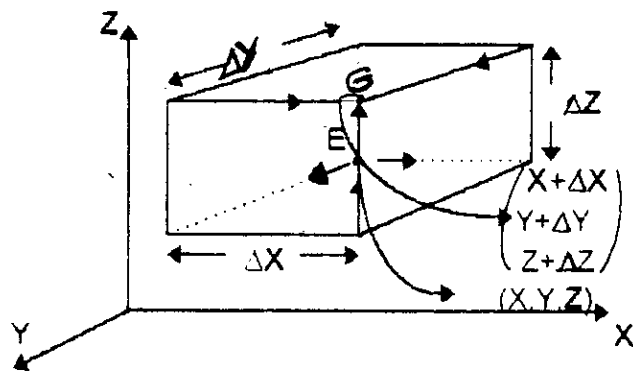
GRANDEUR	PAR RAPPORT A DES AXES FIXES	PAR RAPPORT A V	PAR RAPPORT A V*
Vitesse de l'espèce A (cm · s)	V_A	$V_A - V$	$V_A - V^*$
Flux massique de A (g / cm ² · s)	$F_A = X_A V_A$	$j_A = X_A (V_A - V)$	$j_A^* = X_A (V_A - V^*)$
Flux molaire de A (g mole / cm ² · s)	$N_A = C_A V_A$	$J_A = C_A (V_A - V)$	$J_A^* = C_A (V_A - V^*)$

TABLEAU 4 FORMES EQUIVALENTES DE LA PREMIERE LOI DE FICK

FLUX	GRADIENT	FORME DE PREMIERE LOI DE FICK
j_A	∇W_A	$j_A = -\rho D_{AB} \nabla W_A$
J_A	∇X_A	$J_A = -C D_{AB} \nabla X_A$
F_A	∇W_A	$F_A - W_A (F_A + F_B) = -\rho D_{AB} \nabla W_A$
N_A	∇X_A	$N_A - X_A (N_A + N_B) = -C D_{AB} \nabla X_A$

II-a-2 EQUATIONS DE CONTINUITÉ POUR UN MELANGE BINAIRE [5]

Soit un volume élémentaire $\Delta X \Delta Y \Delta Z$ fixé dans l'espace, à travers lequel un mélange binaire des espèces A et B s'écoule et une réaction chimique r_A (g/cm³ · sec) est susceptible de se réaliser.



Chapitre II : Transfert de matière

On applique la loi de conservation de masse d'une espèce A sur le volume élémentaire et en présentant les différentes contributions au bilan de matière sont :

- Le flux massique du composé A dans les trois faces en entrant par E on a :

$$\left[F_{Ax} \Big|_x \Delta Y \Delta Z + F_{Ay} \Big|_y \Delta X \Delta Z + F_{Az} \Big|_z \Delta Y \Delta X \right]$$

où

F_{Ax} signifie le flux massique à travers la direction X

- Le flux massique du composé A dans les trois faces à la sortie par le point G est

$$\left[F_{Ax} \Big|_{x+\Delta x} \Delta Y \Delta Z + F_{Ay} \Big|_{y+\Delta y} \Delta X \Delta Z + F_{Az} \Big|_{z+\Delta z} \Delta Y \Delta X \right]$$

- Le débit d'accumulation de A dans l'élément de volume est :

$$\frac{\partial X_A}{\partial t} \Delta X \Delta Y \Delta Z$$

et si l'espèce A est générée par une réaction chimique dont la vitesse est r_A masse / (volume . temps)

le débit de production de A est $r_A \Delta x \Delta y \Delta z$

On a le bilan de matière de conservation qui permet d'écrire que :

$$\text{flux sortant} - \text{flux entrant} + \text{flux d'accumulation} = \text{flux de production}$$

Et en divisant par $\Delta x \Delta y \Delta z$ cette égalité on obtient, après avoir fait la limite quant les trois distance (côté de cette élément de volume) tend vers zéro

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \left(\frac{\partial F_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial F_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial F_{Az}}{\partial z} \right) = r_A \quad (\text{II-1})$$

- Cette équation nous décrit la variation de la concentration massique de A en fonction du temps dans un point de l'espace : Cette variation étant due au migration de A d'un point du volume occupé à un autre sans l'aide de facteur thermique ou mécanique ni d'une force extérieur mais uniquement sous l'influence d'une différence de concentration de A :

Chapitre II Transfert de matière

ce qui fait que l'espèce A d'un mélange binaire se déplace dans un milieu d'un point a vers un point b parceque

$$X_a > X_b$$

X_a : concentration en a
 X_b : concentration en b

et aussi cette variation due à la réaction chimique qui produit l'espèce A

F_{Ax} , F_{Ay} et F_{Az} sont les composantes rectangulaires du vecteur flux massique

$$\begin{aligned} F_A &= X_A V_A && \text{de l'espèce A} \\ F_B &= X_B V_B && \text{de l'espèce B} \end{aligned}$$

$F_A + F_B = X_A V_A + X_B V_B$ et à partir de l'expression de V dans le tableau 2, on obtient.

$$F_A + F_B = \rho \cdot V \quad (\text{II - 2})$$

la notation vectorielle de l'équation (II - 1) s'écrit :

$$\frac{\partial X_A}{\partial t} + (\nabla \cdot F_A) = r_A \quad (\text{II - 3})$$

de même pour espèce B :

$$\frac{\partial X_B}{\partial t} + (\nabla \cdot F_B) = r_B \quad (\text{II.4})$$

La somme de ces deux équations donne :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla \cdot (\rho \cdot V)) = 0$$

La somme de ces deux équations donne :

C'est l'équation de continuité pour le mélange. Dans cette équation, on a utilisé le fait que $r_A + r_B = 0$ d'après la loi de conservation de masse.

Pour une masse volumique constante l'équation (II - 5) devient

$$(\nabla \cdot V) = 0 \quad (\text{II - 6})$$

Chapitre II Transfert de matière

En terme de flux molaire et par analogie avec l'équation on a

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\nabla \cdot N_A) = R_A \quad (II-7)$$

Avec R_A est la vitesse de production molaire de A par unité de volume et le temps

De même pour B :

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} + (\nabla \cdot N_B) = R_B \quad (II-8)$$

En additionnant ces deux équations, on a

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\nabla \cdot C \cdot V^*) = R_A + R_B \quad (II-9)$$

avec $N_A + N_B = CV$ et pour VC la densité molaire de la solution est constante l'équation devient.

$$-(\nabla \cdot V^*) = \frac{1}{C} (R_A + R_B) \quad (II-10)$$

- * Les équations (II - 3) et (II - 7) ne sont pas utilisables directement pour obtenir les profils de concentration.
- * Pour obtenir les équations générales décrivant la diffusion dans un mélange binaire on a :

$$F_A = X_A \cdot V_A$$

d'après le tableau (4) la forme de la première loi de FICK

$$F_A - W_A (F_A + F_B) = -\rho D_{AB} \nabla W_A$$

$$F_A = W_A (F_A + F_B) - \rho D_{AB} \nabla W_A$$

Quant on substitue cette expression dans l'équation (II - 3) et l'expression $N_A = X_A (N_A + N_B) - C D_{AB} \nabla X_A$ dans l'équation (II - 7),

on obtient les équations de diffusion binaire

$$\frac{\partial X_A}{\partial t} + (\nabla \cdot X_A V) = \nabla \cdot D_{AB} \nabla X_A + r_A \quad (\text{II - 11})$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\nabla \cdot C_A V^*) = \nabla \cdot C_A D_{AB} \nabla X_A + R_A \quad (\text{II - 12})$$

Chacune de ces équations peut décrire le profil de concentration dans un système diffusant à deux constituants.

A l'exception de l'absence de diffusion de température, de pression ou forcée les équations (II - 11) et (II - 12) sont valables pour des systèmes à densité variable (molaire au massique) et à coefficient de diffusion D_{AB} variable.

II b MODELISATION :

- II - b -1) Introduction

- L'objet de la démarche que nous allons présenter ici est d'établir un modèle de représentation des phénomènes de transfert lors d'un contact batch [3.6.7] et la modélisation de l'extraction solide liquide ce présente mieux dans le cas de l'extraction des concrètes végétales.

- D'autres part tous les modèles utilisés pour interpréter le transfert d'un soluté d'une phase vers une autre, admettent que l'équilibre thermodynamique est atteint à l'interface [3.1.8] ; celui-ci en effet s'établit quasi instantanément en l'absence de réaction chimique et si des substances tensioactives absorbées à l'interface ne viennent pas apporter une résistance supplémentaire [8].

Les travaux d'ANGELIDIS [6.7] ont montrés que la diffusion de l'huile à l'intérieur des pores pouvait, suivant la dimension des pores être :

- Convective (pour des pores assez larges, de l'ordre du micromètre et plus)
 - Libre (lorsque la dimension des capillaires n'empêche pas la diffusion moléculaire dans les pores)
 - Et empêchée (si la dimension de la molécule diffusante et du capillaire se rapprochent). Cette étape est généralement lente.

Chapitre II - Transfert de matière

En effet, la diffusion dans les milieux poreux peut se produire sous l'effet de deux mécanismes :

- diffusion moléculaire
- diffusion de KNUDSEN [9]

a) - La diffusion dans les solides poreux est affectée par la taille et la forme des pores. Quand la dimension des pores est important (plusieurs fois le libre parcours moyen) et quand la concentration moléculaire est élevée, le nombre de chocs entre molécules est très supérieur au nombre de chocs molécule - paroi

Dans ces conditions, la diffusion est du type moléculaire.

B) - Quand la probabilité de choc entre molécules - paroi est supérieure à la probabilité de choc entre molécules (cas des faibles concentrations moléculaire) la diffusion est du type KNUDSEN.

Et pour faire la différence entre ces deux mécanismes on introduit le nombre de KNUDSEN N_k qui compare le libre parcours des molécules au diamètres moyen des pores

$$N_k = \frac{\lambda}{\overline{dp}}$$

$$N_k = 10^{-2}$$

$$N_k = 10$$

$N_k = 10^{-2}$	Régime de transition	$N_k = 10$
Diffusion moléculaire (liquide à concentration moléculaire élevée)	Régime de transition	Diffusion de KNUDSEN (liquide à faible concentration moléculaire)

d'où

N_k : Le nombre de KNUDSEN

λ : Libre parcours moyen

\overline{dp} : Diamètre moyen des pores

Pour des faibles valeurs du nombre de KNUDSEN ($\overline{dp} \gg \lambda$) le mécanisme de transfert est régi par la diffusion moléculaire.

II - b -2) Modèle diffusionnel pour l'extraction dans un réacteur agité

Dans le cas de l'extraction solide-liquide des concrètes végétales on peut faire les simplifications suivantes : [3.1]

- La température de l'opération maintenue constante
- Pas de réaction chimique ($r_A = 0$)
- Masse volumique (ρ) constante
- Epaisseur du solide uniforme

L'équation (II - 11)

$$\frac{\partial X_A}{\partial t} + X_A (\nabla \cdot \mathbf{V}) + (\mathbf{V} \cdot \nabla X_A) = (\nabla \cdot D_A \nabla X_A)$$

où $\nabla \cdot \mathbf{V} = 0$ et avec $\rho = \text{constante}$ et $\mathbf{V} = 0$ pour un transfert avec diffusion libre (sans convection) devient

$$\frac{\partial X_A}{\partial t} = (\nabla \cdot D_{AB} \nabla X_A) \quad (\text{II - 13})$$

Qui est appelée seconde loi de FICK (avec coefficient de diffusion variable)

Hypothèses et équations

Afin de décrire le transfert de matière des concrètes végétales vers le solvant, considérons le cas où on a des particules sphériques (ou qui sont assez petites pour être considérées comme des sphères) (voir annexe A pour d'autres formes géométriques) et userons de plusieurs hypothèses simplificatrices [3]

(1) * Les particules solides de rayon constant R

(2) * Etant donné que les propriétés moyennes des concrètes varient peu, la concrète sera considérée comme un soluté unique ayant des propriétés diffusionnelles moyennes [10], c'est-à-dire qu'on va considérer que le soluté bien qu'il soit composé d'un mélange très varié de constituants à la même propriété pour tous le mélange (le même D)

(3) * La concentration en soluté dans une particule, $X(r)$, ne dépend que de la position radiale, ceci découle de la symétrie sphérique du problème et on suppose que la répartition initiale est homogène ; pour un milieu fortement agité.

$$\text{Alors } X(r, 0) = X(0) = X_0 = \text{constante}$$

(4) * Le solvant est une phase parfaitement mélangée de concentration Y. Ceci traduit le fait que le coefficient de transfert de matière soit très élevée et par conséquence la résistance au transfert dans la phase liquide est négligeable.

(5) * Le transfert du soluté dans les particules est un phénomène purement diffusionnel.

(6) * A l'interface, on suppose l'équilibre $Y(t) = m X(R, t)$

Pour un transfert unidirectionnel dans une particule selon le rayon de la sphère, l'équation (II - 13) devient en coordonnées sphérique

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D \cdot \frac{\partial X}{\partial r} \right] \quad (\text{II-14})$$

où t est la variable temporelle.

* Les conditions aux limites sont :

Si l'on désigne par :

X : La concentration dans la phase solide

Y : La concentration dans la phase liquide

$$\text{soit} \quad \left[\frac{\partial X}{\partial r} (r, t) \right]_{r=0} = 0 \quad \forall t \quad (\text{II-15})$$

- Au centre d'une particule, la concentration est maximale, de par la symétrie du problème au centre d'une particule.

- A la périphérie, équilibre des concentrations :

$$X(R, t) = (1/m) \cdot Y(t) \quad (\text{II-16})$$

- A l'interface, égalité des flux de soluté

* Le flux entrant dans le liquide peut s'écrire

$$F = V_l \frac{dy(t)}{dt} \quad (\text{II-17})$$

où (V_l : est le volume de solvant libre)

* Le flux sortant du solide est donné par la première loi de FICK.

$$F = -D.a. \left[\frac{\partial x(r,t)}{\partial r} \right]_{r=R} \quad (II - 18)$$

L'aire de contact, a , dans le cas des particules sphériques est calculé par

$$a = N_p 4. \pi . R^2$$

Où N_p est le nombre de particules que l'on peut estimer par

$$N_p = V_{\text{humide}} / \left[\left(\frac{4}{3} \right) . \pi . R^3 \right]$$

Avec V_{humide} représentant le volume des particules imbibées.

Or, si V_t est le volume total de solvant contacté, et V_s le volume de solide sec.

$$V_{\text{humide}} = V_s + V_t - V_1$$

Ce qui mène à l'expression de l'air de contact :

$$a = 3. (V_t - V_1 + V_s) / R \quad (II - 19)$$

Connaisant la masse volumique du solide sec, ρ_d qui est déterminée par une méthode simple qui consiste à prendre un volume bien déterminé V_1 des particules solides V de masse M à mesurer le volume V_2 de solvant nécessaire pour remplir la capacité qui contient M , ce qui nous donne la masse volumique du solide par

$$\rho_d = M / (V_1 - V_2)$$

On détermine V_s à partir de la masse du solide sec (m_s) :

$$V_s = m_s / \rho_d$$

L'égalité des flux (équation (II - 17), (II - 18) s'écrit donc .

$$\frac{dy}{dt} = -D \frac{3}{R} \left[\frac{V_t + V_s - V_1}{V_1} \right] \left[\frac{\partial x(r,t)}{\partial r} \right]_{r=R} \quad (II - 20)$$

* Les conditions initiales sont :

* Pour la phase continue.

$$Y(0) = Y_0 = 0 \quad (\text{cas où le solvant est pur})$$

Chapitre II Transfert de matière

- Pour les particules solides

$$\begin{aligned} X(r, 0) &= X_0 & \forall r \neq R \\ \text{et} & & \\ X(R, 0) &= \frac{1}{m} \cdot Y_0 \end{aligned}$$

Les équations (II - 14) et (II - 20) seront résolues au chapitre III Par des méthodes numériques dont nous exposerons le principe ci-dessus.

II - c - RESOLUTION NUMERIQUE DES EQUATIONS DE TRANSFERT DE MATIERE

II - c - 1 - Introduction [11]

La plupart des problèmes scientifiques sont exprimés en termes qu'un ordinateur ne peut accepter directement : intégrales, équations différentielles partielles, opérateurs mathématiques etc...

Il faut donc trouver une méthode traduisant ces fonctions continues en fonctions arithmétiques : méthodes aux différences finies, séries infinies, fonctions continues, processus itératif, etc., et un algorithme de résolution du problème arithmétique.

Notre modèle est décrit par une équations aux dérivées partielles de type parabolique qui peut être résolue par l'un des méthodes précédentes. Lors de cette étude nous avons opté pour la méthode des différences finies

II - c - 2 - La méthode des différences finies [12]

Nous avons choisi d'utiliser la méthode des différences finies, pour sa simplicité et sa souplesse lors de la programmation numérique. De plus elle est caractérisée par une rapidité d'exécution ce qui est très important si on veut réajuster certaines paramètres accessibles difficilement par d'autres méthode. Le principe de la résolution consiste à exprimer les dérivées successives d'une fonction $f(x, t)$ à l'aide des développements en série de TAYLOR [12]

Pour résoudre de telles équations ; il existe essentiellement la méthode explicite

Voici dans ce qui suit la méthode explicite que nous avons utilisée et qui convient bien aux conditions initiales et aux limites de notre problème.

II - c - 3 - Méthode explicite [12]

Cette méthode consiste à transformer les équations aux dérivées partielles en équations algébriques à partir de la discrétisation des fonction continues et de leurs dérivées. Il s'agit en fait de diviser le domaine de variation de X (variable d'espace) en différences finies ΔX ou h , et de même pour le domaine de variation de t (variable temporelle), en différences finies Δt , et d'exprimer la fonction $f(x, t)$ ou ses dérivées en fonction de h et Δt .

Soit à résoudre l'équation parabolique de forme générale suivante :

$$\frac{\partial f(X,t)}{\partial t} = A(X) \frac{\partial^2 f(X,t)}{\partial x^2} + B(x) \frac{\partial f(X,t)}{\partial x} + c(x) \cdot f(X,t) + D(x) \quad (\text{II - 21})$$

avec les conditions aux limites et initiales :

$$\begin{aligned} f(x=a, t) &= f_a(t) \\ f(x=b, t) &= f_b(t) \\ f(x, t=0) &= f_c(x) \end{aligned} \quad (\text{II - 22})$$

Supposons connue $f(x,t)$ en tout point x , ($a < x < b$) à l'instant t on peut alors calculer $\frac{\partial f(x,t)}{\partial x}$ et $\frac{\partial^2 f(x,t)}{\partial x^2}$ et on peut écrire.

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x,t)}{\partial t} &= g(x,t) \\ f(x,t=0) &= f_0(x) \end{aligned} \quad (\text{II - 23})$$

où $g(x,t)$ est connue

De façon plus précise, si l'indice i repère la variable x et l'indice j repère la variable t

l'équation (II - 21) discrétisée peut s'écrire, en utilisant les différences centrées sur x et les différences à droite sur t

Chapitre II Transfert de matière

* Les différences centrées sur x

En posant

$$\left[\begin{array}{l} f(x,t) = f_{i,j} \\ f(x + \Delta X, t) = f_{i+1,j} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} f(x - \Delta X, t) = f_{i-1,j} \\ f(x + 2\Delta X, t) = f_{i+2,j} \end{array} \right] \left\{ \begin{array}{l} f'_{i,j} = \frac{\partial f}{\partial x} \\ f''_{i,j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \end{array} \right.$$

Pour calculer f' , on considère les deux développements des fonctions en série de TAYLOR à l'ordre 1 en h ou ΔX

$$\begin{aligned} f(x + \Delta X, t) &= f(x, t) + \Delta X f'(x, t) \\ f(x - \Delta X, t) &= f(x, t) - \Delta X f'(x, t) \end{aligned}$$

Puis on calcule :

$$f(x + \Delta X, t) - f(x - \Delta X, t) = 2 \Delta X f'(x, t)$$

d'où

$$f'(x, t) = \frac{f(x + \Delta X, t) - f(x - \Delta X, t)}{2 \Delta X}$$

$$f'_{i,j} = \frac{f_{i+1,j} - f_{i-1,j}}{2 \Delta X}$$

Pour le calcul de $f''_{i,j}$, on fait pour cela les deux développements de TAYLOR à l'ordre 2 en h ou ΔX

$$\begin{aligned} f(x + \Delta X, t) &= f(x, t) + \Delta X f'(x, t) + \frac{\Delta X^2}{2!} f''(x, t) \\ f(x - \Delta X, t) &= f(x, t) - \Delta X f'(x, t) + \frac{\Delta X^2}{2!} f''(x, t) \end{aligned}$$

Puis on calcule :

$$f(x + \Delta X, t) + f(x - \Delta X, t) = 2f(x, t) + \Delta X^2 f''(x, t)$$

Chapitre II : Transfert de matière

d'où

$$f''(x,t) = \frac{f(x + \Delta X, t) - 2f(x, t) + f(x - \Delta X, t)}{\Delta X^2}$$

On tire :

$$f''_{i,j} = \frac{f_{i+1,j} - 2f_{i,j} + f_{i-1,j}}{\Delta X^2}$$

Les différences à droite sur t* Pour calculer $f'_{i,j}$ on développe $f(x, t + \Delta t)$ en série de TAYLOR à l'ordre 1

$$f(x, t + \Delta t) = f(x, t) + \Delta t f'(x, t)$$

d'où

$$f'(x, t) = \frac{f(x, t + \Delta t) - f(x, t)}{\Delta t}$$

On tire :

$$f'_{i,j} = \frac{f_{i,j+1} - f_{i,j}}{\Delta t}$$

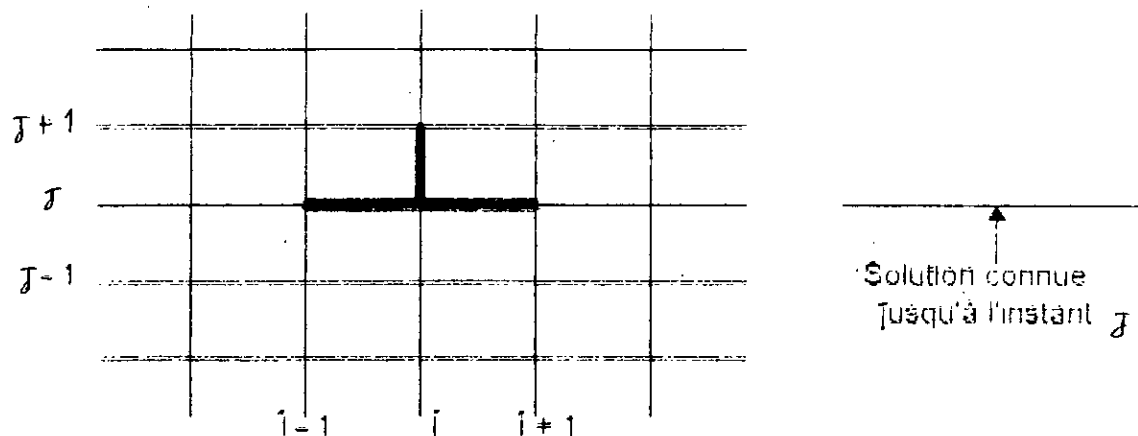
$$\frac{1}{\Delta t} (f_{i,j+1} - f_{i,j}) = \frac{A_i}{\Delta X^2} (f_{i-1,j} - 2f_{i,j} + f_{i+1,j}) + \frac{B_i}{2\Delta X} (f_{i+1,j} - f_{i-1,j}) + C_i f_{i,j} + D_i$$

Ce qui donne :

$$f_{i,j+1} = \left[\frac{A_i \Delta t}{\Delta X^2} - \frac{B_i \Delta t}{2\Delta X} \right] f_{i-1,j} + \left[1 - \frac{2A_i \Delta t}{\Delta X^2} + C_i \Delta t \right] f_{i,j} + \left[\frac{A_i \Delta t}{\Delta X^2} + \frac{B_i \Delta t}{2\Delta X} \right] f_{i+1,j} + D_i \Delta t \quad (II-24)$$

On obtient f_i à l'instant $j + 1$ comme combinaison de f_{i-1} , f_i et f_{i+1} à l'instant j
la cellule de base est représentée dans la figure II - 1

Chapitre II - Transfert de matière

Fig II - 1 cellules représentant les variations de f_i .

La résolution de l'équation (II - 24) fait progresser cette cellule vers t_{j+1}, t_{j+2}, \dots etc.

L'inconvénient principal de la méthode explicite est qu'elle nécessite de choisir Δt suffisamment petit sinon la solution de l'équation (II - 24) devient instable

- En fait il faut que le coefficient de f_i soit positif [12, 13, 14]

c'est à dire

$$\left[\frac{2 A_i}{\Delta x^2} - C_i \right] \Delta t \leq 1$$

Cette condition nous impose un choix non arbitraire du pas de discrétisation sur le temps et l'espace de telle manière à ce que la solution devienne stable



CHAPITRE III

RESOLUTION DES EQUATIONS DE TRANSEERT
DANS LE CAS OU LE COEFFICIENT DE
DIFFUSION EST CONSTANT

III - 1 - Discrétisation et résolution :

Nous avons à résoudre l'équation aux dérivées partielles, décrivant le transport d'un soluté dans une particule, elle est décrite par la 2^{ème} loi de FICK, en coordonnées sphériques elle s'écrit :

$$\frac{\partial X(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \cdot D \cdot \frac{\partial X(r,t)}{\partial r} \right] \quad (\text{III} - 1)$$

On désigne par :

t : la variable temporelle

r : la variable spatiale

avec les conditions aux limites et initiales déjà citées, et pour résoudre cette équation, nous allons l'écrire avec des variables adimensionnelles.

III - 1 - a Normalisation : [3]

Afin de s'affranchir d'éventuels problèmes numériques lors de l'identification des paramètres m et D de ce modèle, nous avons traité les équations du transport sous une forme adimensionnelle.

On définit les grandeurs suivantes :

$$\tilde{X} = \frac{X}{X_0}, \quad \tilde{Y} = \frac{Y}{X_0}, \quad \eta = \frac{r}{R}$$

Ainsi qu'un nombre de fourier relatif au temps de contact final τ , et le temps réduit \tilde{t}

$$Fo = \frac{D \cdot \tau}{R^2}, \quad \tilde{t} = \frac{t}{\tau}$$

Dans le cas d'une diffusion avec D constant les concentrations en soluté dans les deux phases seront décrites comme suit :

$$\frac{\partial X(r,t)}{\partial t} = - \frac{1}{r^2} (r^2 D) \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} (D \cdot 2r) \frac{\partial X}{\partial r}$$

$$\frac{\partial X(r,t)}{\partial t} = \frac{D \partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{2D}{r} \frac{\partial X(r,t)}{\partial r} = D \left[\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial X(r,t)}{\partial r} \right]$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = - D \frac{3}{R} \left[\frac{V_t + V_s}{V_L} - 1 \right] \left[\frac{\partial X(r,t)}{\partial r} \right]_{r=R}$$

On décrit alors les concentration en soluté par :

$$\frac{\partial \tilde{X}}{\partial \tilde{t}} = Fo \left[\frac{\partial^2 \tilde{X}}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta} \frac{\partial \tilde{X}}{\partial \eta} \right] \quad (III-2-a)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial \tilde{t}} = - 3 Fo \left[\frac{V_t + V_s}{V_L} - 1 \right] \left[\frac{\partial \tilde{X}}{\partial \eta} \right]_{\eta=1} \quad (III-2-b)$$

avec les conditions : $\tilde{Y}(0) = Y_0 / X_0$

$$\tilde{X}(\eta, 0) = 1$$

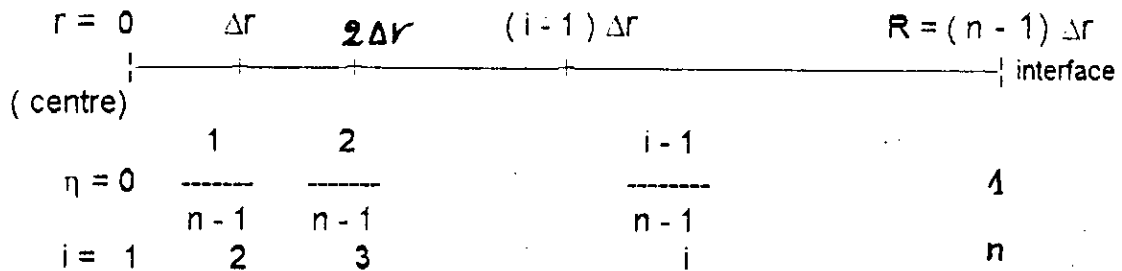
$$\tilde{X}(1, \tilde{t}) = Y(t) / m$$

$$\left[\frac{\partial \tilde{X}(\eta, t)}{\partial \eta} \right]_{\eta=0} = 0$$

Chapitre III : Résolution numérique (modèle 1)

III - 1 - b Discrétisation :

Une particule de solide est partagée concentriquement en sphères de rayons multiples de Δr .



La concentration en soluté d'une particule solide est donc décrite par n fonctions notées :

$$\tilde{X}_i(\tilde{t}) = \tilde{X} \left(\eta_i = \frac{i-1}{n-1}, \tilde{t} \right) \quad i \in [1, n]$$

Nous avons choisi d'approximer les dérivées spatiales première et seconde de ces fonctions continues par discrétisation en utilisant les différences centrées pour $i \in [2, n-1]$

$$\frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial \eta} = \frac{\tilde{X}_{i+1} - \tilde{X}_{i-1}}{2\Delta\eta} \quad (\text{III-3-a})$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{X}_i}{\partial \eta^2} = \frac{\tilde{X}_{i+1} - 2\tilde{X}_i + \tilde{X}_{i-1}}{\Delta\eta^2} \quad (\text{III-3-b})$$

Ces expressions proviennent de l'écriture du développement aux ordres 1 et 2 des fonctions.

Rappelons que si $f(X)$ est une fonction dérivable en X , que l'on note f_i la valeur $f(x+i\Delta X)$; on peut approcher f_{i+1} et f_{i-1} par :

$$\text{et } f_{i+1} = f_i + \Delta x f'_i \quad (1^{\text{er}} \text{ ordre})$$

$$f_{i-1} = f_i - \Delta x f'_i$$

Chapitre III : Résolution numérique (modèle 1)

ou

$$f_{i+1} = f_i + \Delta x f'_i + \frac{(\Delta x)^2 f''_i}{2!} \quad (2^{\text{ème}} \text{ ordre})$$

et

$$f_{i-1} = f_i - \Delta x f'_i + \frac{(\Delta x)^2 f''_i}{2!}$$

d'où l'on tire :

$$f'_i = (f_{i+1} - f_{i-1}) / 2 \Delta x$$

$$f''_i = (f_{i+1} + f_{i-1} - 2 f_i) / (\Delta x^2)$$

Pour notre cas, f représente la concentration normalisée et ΔX est équivalent à $\Delta \eta$

La validité de ces expressions sur un maillage pour lequel "i" est compris entre 1 et n est restreinte à l'intervalle $i \in [2, n-1]$; par contre ; aux points extrêmes, nous avons utilisé une différence non centrée :

* $i = n$, à la périphérie

$$f_{n-1} = f_n - \Delta x f'_n$$

d'où

$$f'_n = (f_n - f_{n-1}) / \Delta x$$

et au 2^{ème} ordre

$$f_{n-1} = f_n - \Delta x f'_n + \frac{(\Delta x)^2}{2} f''_n$$

$$f_{n-2} = f_n - 2\Delta x f'_n + 2(\Delta x)^2 f''_n$$

d'où

$$f''_n = (f_{n-2} - 2 f'_{n-1} + f'_n) / (\Delta x)^2$$

et à partir de l'hypothèse 7 du chapitre (II), qui suppose l'existence d'un équilibre à l'interface, et qui néglige toute résistance au transfert à l'interface, on a :

$$\check{X}(R, \check{t}) = \frac{1}{m} \check{Y}(\check{t}) \quad (\text{III-4})$$

Chapitre III : Résolution numérique (modèle 1)

et les dérivées s'écrivent donc :

$$\left[\begin{array}{l} \frac{\partial \tilde{X}_n}{\partial \eta} \\ \frac{\partial^2 \tilde{X}_n}{\partial \eta^2} \end{array} \right] = \left(\begin{array}{l} \tilde{X}_n - \tilde{X}_{n-1} \\ \tilde{X}_{n-2} - 2\tilde{X}_{n-1} + \tilde{X}_n \end{array} \right) / \left(\begin{array}{l} \Delta\eta \\ (\Delta\eta)^2 \end{array} \right) \quad (\text{III - 5})$$

* $i = 1$, (centre de la particule) ;

$$f_2 = f_1 + \Delta X f'_1 + \frac{(\Delta X)^2 f''_1}{2!}$$

$$f_3 = f_1 + 2\Delta X f'_1 + 2(\Delta X)^2 f''_1$$

On a par hypothèse $f'_1 = 0$

$$\text{d'où } f''_1 = 2(f_3 - f_2) / 3 \cdot (\Delta X)^2$$

Les dérivées s'écrivent donc :

$$\left[\begin{array}{l} \frac{\partial \tilde{X}_1}{\partial \eta} \\ \frac{\partial^2 \tilde{X}_1}{\partial \eta^2} \end{array} \right]_{\eta=0} = \left(\begin{array}{l} 0 \\ \frac{2}{3} \cdot \frac{\tilde{X}_3 - \tilde{X}_2}{\Delta\eta^2} \end{array} \right) \quad \begin{array}{l} \text{"La concentration est maximale} \\ \text{au centre de la particule "} \end{array} \quad (\text{III - 6})$$

La distribution de soluté dans les particules et leur transfert vers le solvant sont décrits de manière discrète par les équations :

$$\frac{\partial^2 \tilde{X}_i}{\partial \eta^2} = F_0 \cdot \left[\frac{\partial^2 \tilde{X}_i}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta} \cdot \frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial \eta} \right] \quad i \in [1, n]$$

Chapitre III. Résolution numérique (modèle 1)

$$\frac{d\tilde{Y}}{d\tilde{t}} = -3 F_0 \left[\frac{V_1 + V_2}{V_1} - 1 \right] \left[\frac{\partial \tilde{X}_n}{\partial \eta} \right]_{\eta=1} \quad (\text{III - 7})$$

Nous avons donc un système de $(n + 1)$ équations à résoudre
Notons que :

- $Y_j, X_{i,j}$ Représentant les concentrations à l'instant t dans les deux phases liquide, solide respectivement.

- $Y_{j+1}, X_{i,j+1}$ représentant les concentrations à l'instant $t + \Delta t$
et les dérivées s'écrivent :

$$\frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial \tilde{t}} = \frac{\tilde{X}_{i,j+1} - \tilde{X}_{i,j}}{\Delta \tilde{t}} \quad (\text{III - 8})$$

$$\frac{d\tilde{Y}}{d\tilde{t}} = \frac{\tilde{Y}_{j+1} - \tilde{Y}_j}{\Delta \tilde{t}} \quad (\text{III - 9})$$

En utilisant les différences finies développées qui sont valables pour $i \in [2, n, 1]$
(III - 3 a, III - 3 - b) dans l'équation (III - 2 - a) on obtient :

$$\frac{\tilde{X}_{i,j+1} - \tilde{X}_{i,j}}{\Delta \tilde{t}} = F_0 \left[\frac{\tilde{X}_{i+1,j} - 2\tilde{X}_{i,j} + \tilde{X}_{i-1,j}}{\Delta \eta^2} + \frac{2}{\eta_i} \frac{\tilde{X}_{i+1,j} - \tilde{X}_{i-1,j}}{2\Delta \eta} \right]$$

$$\tilde{X}_{i,j+1} = \left[1 - \frac{2 F_0 \Delta \tilde{t}}{\Delta \eta^2} \right] \tilde{X}_{i,j} + \left[F_0 \Delta \tilde{t} \left(\frac{1}{\Delta \eta^2} + \frac{1}{\eta_i \Delta \eta} \right) \right] \tilde{X}_{i+1,j} + \left[\frac{F_0 \Delta \tilde{t}}{\Delta \eta^2} \left(\frac{1}{\Delta \eta^2} - \frac{1}{\eta_i \Delta \eta} \right) \right] \tilde{X}_{i-1,j}$$

Après factorisation on trouve :

$$X_{i,j+1} = A(1) X_{i,j} + A(2) X_{i+1,j} + A(3) X_{i-1,j} \quad (\text{III - 10})$$

où

$$A(1) = 1 - 2 F_0 \Delta \tilde{t} (n-1)^2$$

$$A(2) = F_0 \Delta \tilde{t} (n-1)^2 \cdot i / (i-1)$$

$$A(3) = F_0 \Delta \tilde{t} (n-1)^2 \cdot (i-2) / (i-1)$$

Sachant que

$$\Delta\eta = \frac{1}{n-1}$$

et

$$\eta^i = \frac{i-1}{n-1}$$

Dans le cas où $i = 1$ c'est à dire au centre de la particule sphérique en utilisant les équations (III - 2 - a , III - 6 , III - 8)

On obtient .

$$\frac{\tilde{X}_{1,J+1} - \tilde{X}_{1,J}}{\Delta\tilde{t}} = Fo \cdot \frac{2}{3} \left(\frac{\tilde{X}_{3J} - \tilde{X}_{2J}}{\Delta\eta^2} \right)$$

$$\tilde{X}_{1,J+1} = \tilde{X}_{1,J} + \left(\frac{2 Fo \Delta\tilde{t}}{3 \Delta\eta^2} \right) (\tilde{X}_{3J} - \tilde{X}_{2J})$$

Après factorisation on trouve .

$$\tilde{X}_{1,J+1} = \tilde{X}_{1,J} + A(4) (\tilde{X}_{3J} - \tilde{X}_{2J}) \quad (\text{III - 11})$$

Où

$$A(4) = \frac{2}{3} \Delta\tilde{t} \cdot Fo \cdot (n-1)^2$$

L'équation (III - 11) décrit l'évolution de la concentration du centre de la particule en fonction du temps.

Le 3^{ème} cas à traiter est quand $i = n$, donc $\eta = 1$ c'est à dire à la périphérie, et à partir de l'équation (III - 4)

On obtient

$$\tilde{X}_{n,J} = \frac{1}{m} \tilde{Y}_J \quad (\text{III - 12})$$

Pour le calcul de concentration \tilde{Y}_{J+1} dans la phase liquide à l'instant $(J+1)$ utilise l'équation (III-2 b, III-5, III-9) on obtient.

$$\frac{\tilde{Y}_{J+1} - \tilde{Y}_J}{\Delta \tilde{t}} = -3 F_0 \cdot \left[\frac{V_t + V_s}{V_l} - 1 \right] \left[\frac{\tilde{X}_{n,J} - \tilde{X}_{n-1,J}}{\Delta \eta} \right]$$

$$\tilde{Y}_{J+1} = \tilde{Y}_J - \frac{3 F_0 \cdot \Delta \tilde{t}}{\Delta \eta} \left[\frac{V_t + V_s}{V_l} - 1 \right] (\tilde{X}_{n,J} - \tilde{X}_{n-1,J})$$

d'où

$$\tilde{Y}_{J+1} = \tilde{Y}_J + A(5) (\tilde{X}_{n,J} - \tilde{X}_{n-1,J}) \quad (\text{III-13})$$

avec

$$A(5) = -3 \cdot F_0 \cdot \Delta \tilde{t} (n-1) \left(\frac{V_t + V_s}{V_l} - 1 \right)$$

Par la figure (III-1) nous montrons la progression du calcul des concentrations à l'aide des équations.

$$(\text{III-10}, \text{III-11}, \text{III-12}, \text{III-13}) \quad [14]$$

Maillage représentatif de la méthode des différents finies (méthode explicite)

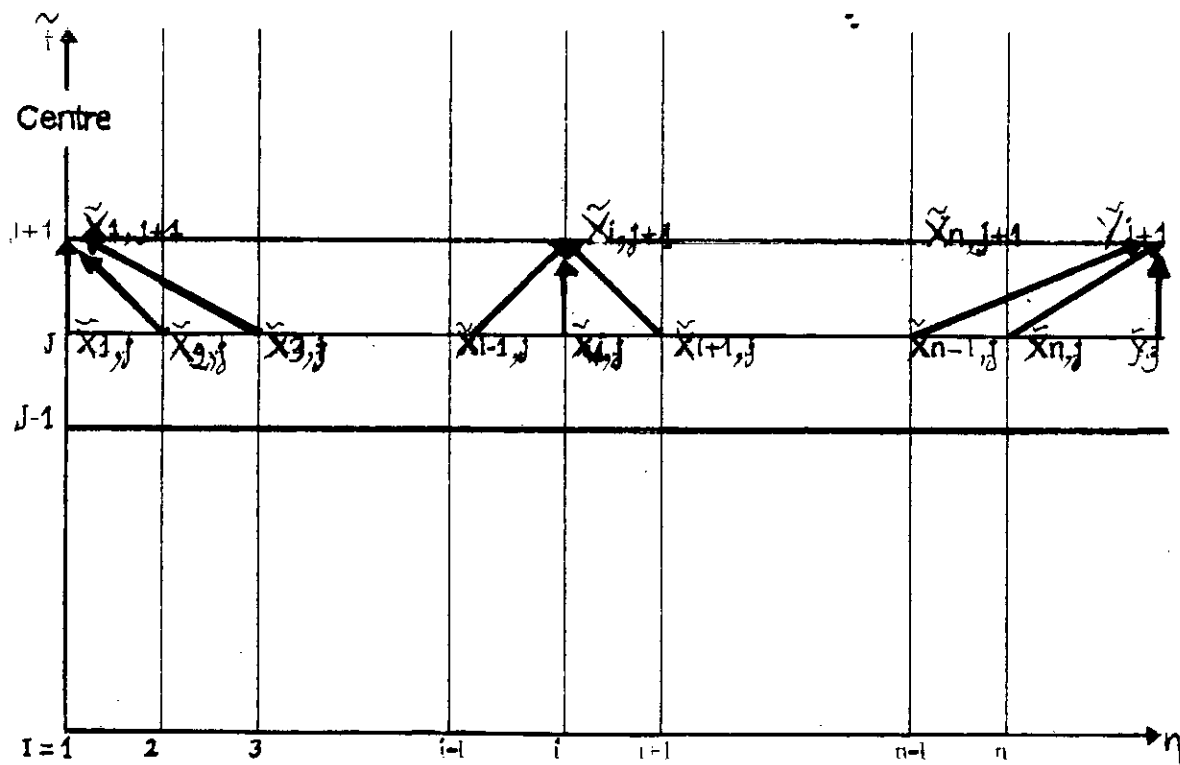


Figure III-1

Chapitre III Résolution numérique (modèle 1)

Pour simplifier les calculs et afin de mieux structurer *notre programme on pose* :

$$\begin{aligned} A(7) &= A(6) (n-1) \\ A(6) &= Fo \Delta t (n-1) \end{aligned}$$

Les coefficients $A(1)$, $A(2)$, $A(3)$, $A(4)$, $A(5)$, $A(6)$ et $A(7)$ peuvent être exprimés en fonction de $A(6)$ et $A(7)$ on obtient :

$$A(1) = 1 - 2 A(7)$$

$$A(2) = A(7) \frac{i-1}{i-2}$$

$$A(3) = A(7) \frac{i-2}{i-1}$$

$$A(4) = \frac{2}{3} A(7)$$

$$A(5) = -3 A(6) \left(\frac{V_t + V_s}{V_l} - 1 \right)$$

III - 1 - c Stabilité [12, 13, 14]

La stabilité est une notion très importante liée à la fois à la méthode et à l'équation aux dérivées partielles.

L'instabilité se manifeste par une amplification des erreurs d'arrondi et de troncature. Elle est due au fait qu'on remplace l'équation aux dérivées partielles par une équation aux différences finis.

La méthode explicite nécessite de choisir Δt suffisamment petit sinon la solution de l'équation devient instable. En comparant l'équation (III - 10) avec (II - 22) la condition de stabilité (II - 23) devient :

$$A(1) \geq 0$$

Soit

$$1 - 2Fo\tilde{\Delta t} (n-1)^2 \geq 0$$

si on divise le temps final τ en $(N_f - 1)$ pas, on aura

$$\tau = \tilde{\Delta t} (N_f - 1)$$

Chapitre III Résolution numérique (modèle 1)

Puisque $\tilde{\Delta t} = \frac{\Delta t}{\tau}$

d'où $\tilde{\Delta t} = \frac{1}{(N_J - 1)}$

on pose $n = N_I$

La condition devient $1 - \frac{2F_0}{N_J - 1} (N_I - 1)^2 \geq 0$

$$N_I + 1 - 2 F_0 (N_I - 1)^2 \geq 0$$

$$N_I + 1 + 2 F_0 (N_I - 1)^2$$

(III - 14)

On doit à chaque fois vérifier cette condition, en donnant une valeur à (N_I) , et en calculant la valeur entière de (N_J) , telle que l'équation (III - 14) soit largement respectée donc loin de la limite de stabilité.

III - 2 Algorithme de résolution :

Etape 1 Lire les paramètres du problème

Etape 2 Initialiser \tilde{X} , \tilde{Y} , $J = 1$, $i = 1$

Etape 3 Calcul de $\tilde{X}_{i, j+1}$

$$\tilde{X}_{1, j+1} = \tilde{X}_{1, j} + A(4) (\tilde{X}_{1, j} - \tilde{X}_{2, j})$$

Etape 4 Calcul de $\tilde{X}_{i, j+1}$

$$\tilde{X}_{i, j+1} = A(1) \tilde{X}_{i, j} + A(2) \tilde{X}_{i+1, j} + A(3) \tilde{X}_{i-1, j}$$

Etape 5 Si $i \leq N_I - 1$ metre $i = i + 1$ retour à l'étape 4 sinon étape 6

Etape 6 calcul de \tilde{Y}_{j+1}

$$\tilde{Y}_{j+1} = \tilde{Y}_j + A(5) (\tilde{X}_{N_I, j} - \tilde{X}_{N_I - 1, j})$$

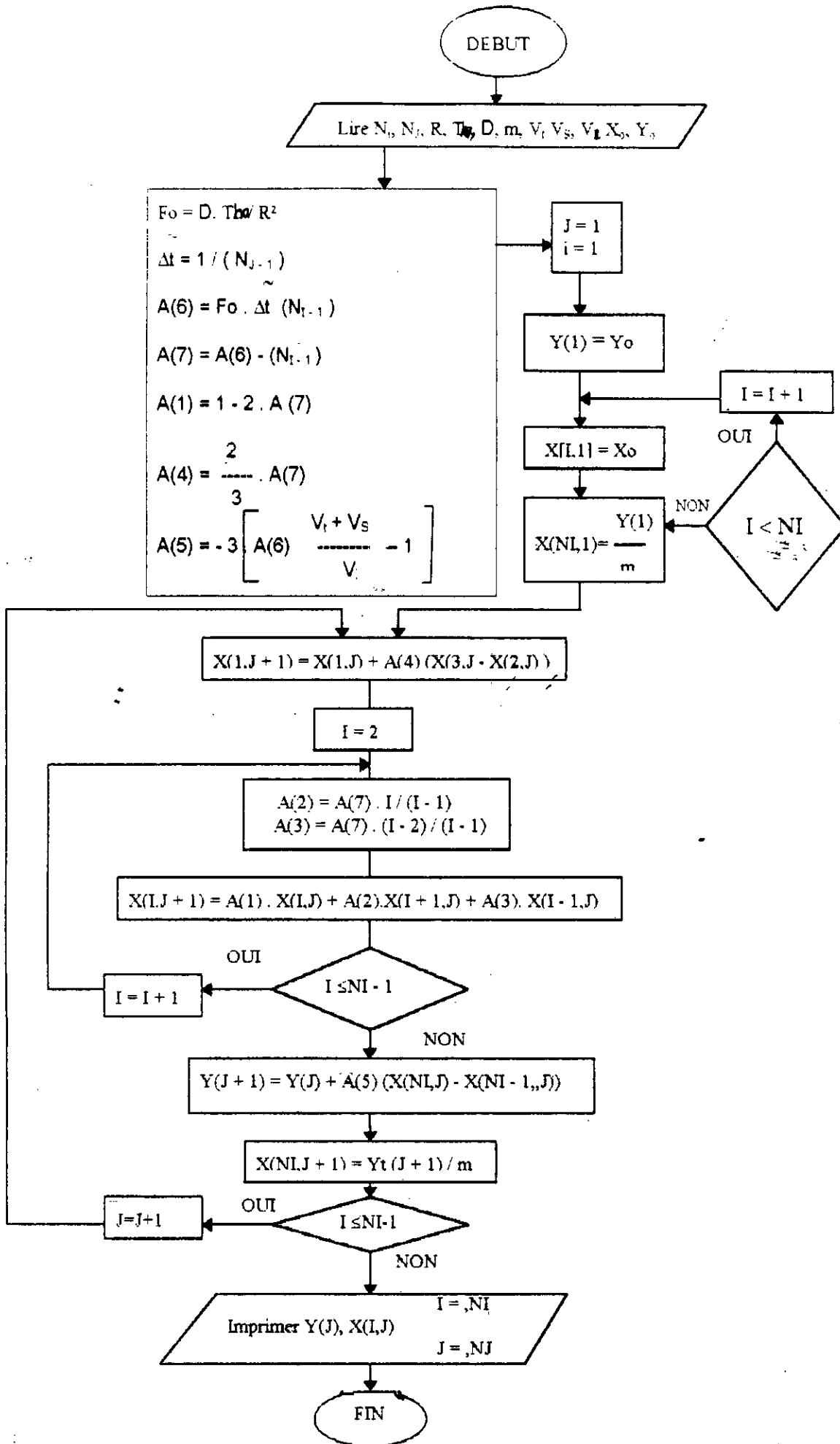
Chapitre III : Résolution numérique (modèle 1)

Étape 7 : Calcul de $\tilde{X}_{Ni, J+1}$

$$\tilde{X}_{Ni, J+1} = \frac{1}{m} \tilde{Y}_{J+1}$$

Étape 8 : Si $J \leq N_J - 1$ mettre $J = J+1$ retour à l'étape 3 sinon étape 9

Étape 9 : Imprimer $\tilde{Y}_J, \tilde{X}_{i, J} (J=1, N_J, i=1, NI)$



III - 4 LE REAJUSTEMENT

III - 4 - 1 introduction :

La détermination objective de la convenance d'un produit à la diffusion se réalise de prime abord par l'analyse de son ou ses coefficients de diffusion donc l'importance de la connaissance du coefficient de diffusion d'un soluté donné est primordiale.

La déduction que l'on peut tirer ne suffit cependant pas pour prédire l'allure de l'extraction car le facteur " texture " joue également un rôle non négligeable dans le renouvellement des phases pratiquement, la valeur du coefficient de diffusion permet de décider si une mauvaise extraction a pour cause le produit ou une conduite mal adaptée du système, dans quel cas le paramètre " texture " seul peut en être la raison [1].

Afin de surmonter les difficultés rencontrées dans la détermination des paramètres du modèle D et m correspondants aux expériences à simuler, on a commencé par l'analyse des facteurs qui conduisent à l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques fournies par notre modèle (Y_0 et Y_1).

Ces écarts seraient dues essentiellement à deux causes principales :

- Causes liées à l'expérience elle même: donc à l'erreur expérimentale.

- Causes liées à la résolution numérique : celles-ci sont divisés en deux :

- Les écarts dues à la méthode numérique utilisée et au calculateur (erreur de troncature et d'arrondi). Mais qui sont minimales lorsqu'on prend les précautions nécessaires de convergence et de stabilité.

- Les écarts dues à l'estimation des paramètres du système.

Cette dernière est à notre avis la plus importante vu que ces paramètres interviennent directement dans l'algorithme de résolution.

Deux solutions sont envisageables :

- Soit on fait un réajustement de nos paramètres afin que le modèle numérique soit représentatif de l'expérience dans le cas où les hypothèses sont correctes.

chapitre III : Résolution numérique (modèle 1)

- Soit qu'il faut critiquer les hypothèses liées à ces paramètres.

Cette solution sera traitée dans le chapitre IV

III - 4 - 2 Le réajustement :

On entend par réajustement des résultats du programme, la recherche des paramètres D et m , qui diminuent l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales.

Le modèle obtenu par la méthode de différences finis permet de fournir à un module d'identification les valeurs modélisées des concentrations dans la phase liquide ($Y(t)$) qui sont comparées avec les valeurs expérimentales issues des essais BATCH ; le résultat de cette comparaison de réajuster D et m , afin de proposer les valeurs qui traduisent au mieux le phénomène physique observé [3].

La méthode préconisée par BOUMAH RAT et GOURDIN [11], pour l'approximation de données numériques par des fonctions analytiques présente mieux notre but.

III - 4 - 3 Méthode de GAUSS-NEWTON : [11]

Rappelons que la distance entre la fonction réelle Y et son modèle Y^* peuvent être mesurées par la norme [11] :

$$Z = \| Y - Y^* \|_p$$

Les normes les plus courantes sont :

L_1 : La norme de la place :

$$\| Y - Y^* \|_1 = \sum_{i=1}^n | Y_i - Y_i^* |$$

L_2 : La norme euclidienne :

$$\| Y - Y^* \|_2 = \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - Y_i^*)^2}$$

L_∞ : La norme du minimax de la place -Tchebychev :

$$\| Y - Y^* \|_\infty = \max_{i=1, n} | Y_i - Y_i^* |$$

Par définition , la meilleure approximation Y^* de Y au sens de la méthode des moindres carrés sera celle qui minimisera L_2

chapitre III : Résolution numérique (modèle 1)

Certaines valeurs peuvent être plus précises que d'autres (condition de mesures différentes ...) et il faut être sûr que l'approximation Y^* sera davantage influencée par les valeurs précises que par les autres (en tenant compte par exemple de la variance de l'erreur de mesure sur Y_i)

Ces raisons nous conduisent souvent à associer à chaque mesure i un poids w_i
La norme des moindres carrés devient :

$$\| Y - Y^* \|_{2W} = \sum_{i=1}^n (Y_i - Y_i^*)^2 \cdot w_i$$

(1) - Principe :

La méthode de GAUSS-NEWTON est une méthode itérative de moindres carrés, qui est la plus rigoureuse, nécessite la connaissance de la fonction analytique et donc de ses dérivées premières en fonction des paramètres à déterminer.

Cette méthode consiste à la résolution direct de problème :

$$\min [Z] = (e^t) \cdot w \cdot e \quad (\text{III} - 15)$$

où

$$e = Y - f(x, c)$$

il s'agit en fait, d'approximer un ensemble de données par une fonction $Y^* = f(x, C)$

Soit un estimé C proche du vecteur C minimisant $Z = e^t \cdot w \cdot e$

Les composantes du vecteur résidu R défini par :

$$r_j = C_j - C_j \quad J = 1 \dots m$$

Sont petites

Si f est continue et continûment différentiable en terme des C_j , on exprime la fonction approximativement à l'aide de développement en série de TAYLOR.

On a :

$$Y_i^* = f(x, C) = f(x, C) + \sum_{J=1}^m \nabla f_{i,J} \cdot r_j \quad (\text{III} - 16)$$

chapitre III : Résolution numérique (modèle 1)

où

$$\nabla f_{ij} = \frac{\partial f(x, C)}{\partial C_j} \quad \left| \quad X = X_i \right. \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, n \\ j = 1, 2, \dots, m \end{array}$$

Introduisons dans l'équation (III - 16) la définition

$$e_i = Y_i - Y_i \quad i = 1, \dots, n$$

On obtient :

$$Y_i - f(X_i, C) - \sum_{j=1}^m \nabla f_{ij} r_j = e_i \quad i = 1, n$$

ou sous forme vectorielle :

$$Y - f(X, C) - \nabla f \cdot R = e$$

Le problème (III - 15) d'approximation par une forme non linéaire , revient , connaissant un estimé proche C de C à résoudre :

$$\min(Z) = e^t \cdot w \cdot e \quad (III - 17)$$

$$y - f(x, c) - \nabla \cdot f \cdot R = e \quad (III - 18)$$

Le problème (III - 17) et (III - 18) sont appelées " sous -problèmes linéaires ", donc, on a linéarisé (ponctuellement) le problème d'approximation non linéaire autour de l'estimé C pour se ramener à la résolution d'un problème linéaire.

En effet, le système (III - 18) est une forme linéaire des résidus inconnus V_j de n équations et m inconnues :

$$R = \{ r_1, r_2, r_3, \dots, r_m \}$$

On peut résoudre le " sous-problème linéaire " par la méthode des moindres carrés qui estimera R .

Dont le principe est de proposer un modèle linéaire :

$$Y^* = F \cdot C \quad (III - 19)$$

où $F_{ij} = f_j(x_i) \quad i = 1, n; j = 1, m$

et $C = [C_1, C_2, C_3, \dots, C_m]^t$

$$Y^* = [Y^*_1, Y^*_2, \dots, Y^*_n]^t$$

chapitre III : Résolution numérique (modèle 1)

On peut définir le vecteur d'erreur :

$$e = Y - Y^* \quad (\text{III} - 20)$$

$$\text{ou } Y = [Y_1, Y_2, \dots, Y_n]^t$$

En combinant les relations (III - 19) et (III - 20) , on obtient

$$e = Y - F \cdot C \quad (\text{III} - 21)$$

C'est un système de n équation à (n + m) inconnues : (e , c)

On choisit le vecteur solution C minimisant la forme quadratique :

$$Z = e^t \cdot W \cdot e \quad (\text{III} - 22)$$

où $W = \{ W_i \} \geq 0$ est définie positive ou nulle

Une condition nécessaire pour que Z soit minimale dans l'espace

$$\{ C_1, C_2, C_3, \dots, C_m \}$$

est que :

$$\nabla Z = 0$$

où

∇Z est le gradient défini par :

$$\nabla Z = \begin{bmatrix} \frac{\partial Z}{\partial C_1} & \frac{\partial Z}{\partial C_2} & \dots & \frac{\partial Z}{\partial C_m} \end{bmatrix}$$

Dérivons la relation (III - 22)

$$\nabla Z = e \cdot w \cdot \nabla e^t + \nabla e \cdot w \cdot e^t + e^t \cdot e \cdot \nabla w$$

où $\nabla w = 0$

$$\text{donc } \nabla Z = e \cdot \nabla e^t \cdot w \cdot e = 2 \cdot e^t \cdot w \cdot \nabla e \quad (\text{III} - 23)$$

chapitre III : Résolution numérique (modèle 1)

$$\text{où } = \nabla e \begin{Bmatrix} \partial e_i \\ \dots \\ \partial C_j \end{Bmatrix}$$

Dérivant la relation (III - 21), On obtient :

$$\nabla e = - F.$$

En remplaçant dans la relation (III - 23) e et ∇e

on a :

$$\nabla Z = - 2 F^t . w (Y - F . C) = 0$$

D'où l'on tire le système d'équations normales

$$(F^t . w . F) . C = F^t . W . Y . \quad (\text{III} - 24)$$

Notons :

$$A = F^t . W . F \quad b = F^t . W . Y .$$

Le système (III - 24) devient :

$$A . C = b$$

ou, sous forme développée :

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & & a_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & & a_{mm} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_m \end{bmatrix}$$

On peut faire un rapprochement entre les problèmes :

(III - 17) (III - 18) et (III - 21) (III - 22)

$$\begin{aligned} \min (Z) &= e^t . w . e . \\ Y - F . C &= e \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \min (Z) &= e^t . w . e . \\ Y - f (x , c) - \nabla f . R &= e \end{aligned}$$

chapitre III : Résolution numérique (modèle 1)

et par analogie :

$$\begin{array}{c|c} Y & Y - f(x, C) \\ F & \nabla f \\ C & R \end{array}$$

d'où l'expression (III - 24) devient

$$(\nabla f^t \cdot w \cdot \nabla f) \cdot R = \nabla f^t \cdot w \cdot (Y - f(X, C))$$

Utilisons la méthode de CRAMER dont la solution est R .

Sachant que R n'est qu'une estimation de l'erreur commise en approximant \hat{C} par C , on devrait obtenir un meilleur estimé \hat{C} par $C = C + R$

et le procédé doit être répété jusqu'à ce que

$$Z = e^t \cdot W \cdot e.$$

Ne change que faiblement

(2) - Le réajustement :

En premier lieu, il faut savoir qu'on a une infinité de points dans le plan contenant D et m (voir figure III - 2) et qu'un seul point (D^* , m^*) vérifie notre expérience.

Pour cela, on utilise la méthode itérative de GAUSS-NEWTON mais le problème qui se pose à nous est la connaissance de la fonction analytique d'où la difficulté à déterminer ses dérivées premières en fonction des paramètres à déterminer.

$$\begin{array}{c} \frac{\partial f}{\partial D} \\ \text{--} \\ \text{et} \\ \text{--} \end{array} \quad \begin{array}{c} \frac{\partial f}{\partial m} \\ \text{--} \\ \text{--} \end{array}$$

Nous proposons alors le calcul par approximation à savoir qu'on posera pour chaque temps donné

$$\frac{\partial f}{\partial D} = \frac{\Delta f}{\Delta D}$$

et

$$\frac{\partial f}{\partial m} = \frac{\Delta f}{\Delta m}$$

$$\text{d'où } \nabla f = \begin{bmatrix} \frac{\partial f(t_j, D)}{\partial D} \\ \frac{\partial f(t_j, m)}{\partial m} \end{bmatrix}_{t_j}$$

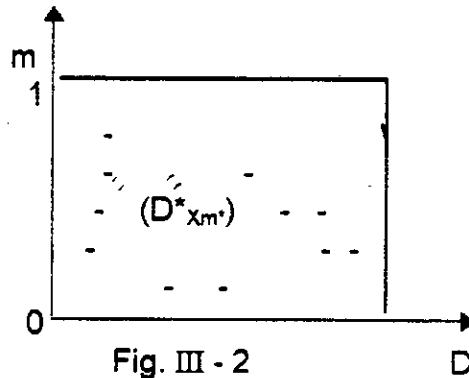


Fig. III - 2

puis on a procédé comme suit :

Nous avons estimé au départ D^0 et m^0 de (\hat{D}, \hat{m}) , ensuite on a calculé les concentrations puis les comparer avec les concentration expérimentales et l'erreur relative qui représente la somme des écarts relatifs entre les valeurs expérimentales et théoriques pour le point (D^0, m^0) sera divisé par le nombre de valeurs expérimentales.

chapitre III : Résolution numérique (modèle 1)

Si l'erreur relative est supérieur à **EPSILON** que l'on aura défini au départ, on a besoin d'abord de faire le même travail pour calculer l'erreur aux point (D_1, m_1) qui sont aussi estimé, ensuite on calcule les résidus R_1 et R_2 .

Par la méthode de moindre carré de **GAUSS-NEWTON** on résolve l'expression (III - 24) par la méthode de **CRAMER** dont la solution est R_1 et R_2 on procédera donc par itération

$$D_{(k)} = D_{(k-1)} + R_{1(k)} \quad , \quad m_{(k)} = m_{(k-1)} + R_{2(k)}$$

jusqu'à ce que l'erreur relative soit inférieur à épsilon.

chapitre III : Résolution numérique (modèle 1)

III - 4 - 4 Algorithme de réajustement :

posons

$Y_E(J)$: la valeur expérimentale de la concentration dans la phase liquide à l'instant J
 $Y_T(J)$: la valeur théorique.

Epsilon, l'erreur d'approximation à ne pas dépasser

$$W_i = 1$$

Choix d'un estimé $\left. \begin{matrix} D_1, m_1 \\ \text{et} \\ D_0, m_0 \end{matrix} \right\} \hat{}, \hat{}$ de D et m

Etape 1 : Lire (D_0, m_0) et (D_1, m_1) , les valeurs expérimentales Y_E et leurs nombre N_L .

Etape 2 : Mettre D_0 et m_0 et calculer les profils de concentration à l'aide du programme précédent.

Etape 3 : Identification des valeurs théoriques correspondants aux même temps que les valeurs expérimentales, et calcul de l'erreur moyenne par : $k = 0$

$$E_k = \frac{1}{N_L} \left[\sum_{i=1}^{N_L} \frac{(Y_{Ei} - Y_{Ti})^2}{Y_{Ei}} \right]$$

Etape 4 : Tester si $E_k \leq \epsilon$ aller à l'étape (8) sinon étape (5)

Etape 5 : Mettre D_1 ; m_1 et calculer les profils de concentration à l'aide du programme précédent

Etape 6 : Résolution du sous-problème, c'est-à-dire résolution la matrice.

$$\sum_{J=1}^m a_{kj} \cdot C_j = b_k \quad \begin{matrix} k = 1, m \\ J = 1, m \end{matrix}$$

chapitre III : Résolution numérique (modèle 1)

Dont la solution est R_1 et R_2

$$a_{kj} = \sum_{i=1}^{N_L} F_j(t_i) F_k(t_i) \cdot W_i$$

$$b_k = \sum_{i=1}^{N_L} W_i \cdot Y_{\text{BT}} \cdot F_k(t_i)$$

Etape 7 : On procèdera par itération $k = k + 1$

$$D_{(k)} = D_{(k-1)} - R_{1(k)}$$

mettre

$$m_{(k)} = m_{(k-1)} - R_{2(k)}$$

et aller à l'étape 2

Etape 8 : Pour la valeur (D_i, m) calculer les concentrations à l'aide du programme précédent.

Etape 9 : Imprimer $m, D, X(i, J), Y(J)$ $I = 1, N_L$
 $J = 1, N_J$

Etape 10 : Stop



CHAPITRE IV

RESOLUTION DES EQUATIONS DE TRANSEERT
DANS LE CAS OU LE COEFFICIENT DE
DIFFUSION EST VARIABLE

IV - 1 : Introduction :

Dans ce chapitre nous avons proposé de critiquer l'hypothèse du premier modèle à savoir la constance des coefficients de diffusion et de partage et de les remplacer par l'hypothèse que D et m sont variables.

- La variation de coefficients de diffusion rend l'équation aux dérivées partielles non linéaire, ainsi que la variation de coefficient de partage rend l'équilibre entre phase non linéaire.

- Le cas le plus intéressant, c'est celui du coefficient de diffusion qui dépend, seulement de la concentration de la substance diffusée, il existe des formules traitent les types les plus particuliers tels que la dépendance linéaire ou exponentielles, et afin de conserver le caractère parabolique des coefficients de transfert; nous avons supposé une variation exponentielle de D en fonction de la concentration.

On peut utilisé la formule proposée par [15] est :

$$D = D_0 \exp. k \frac{C}{C_0}$$

L'hypothèses du modèle donc :

Le coefficient de diffusions D est variable en fonction de la concentration.

On a vu la méthode de résolution dans le cas où le coefficient de diffusion est constant, cette méthode mathématique peut être utilisée pour le cas où D est variable, dans ce cas la 2ème loi de Fick s'écrit:

$$\frac{\partial x(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D \frac{\partial x(r, t)}{\partial r} \right] \quad (IV-1)$$

Supposons une variation exponentielle du coefficient de diffusion avec la concentration de la forme,

$$D = D_0 \cdot \text{Exp} \left[k \frac{X}{X_0} \right] = g(x) \quad (IV-2)$$

où

D_0 : Coefficient de diffusion initial

k : constante tel qu'à à l'instant initial on a:

$$D = D_0 e^k$$

En combinant entre (IV-1) et (IV - 2), on obtient :

$$\frac{\partial x(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 g(x) \frac{\partial x(r, t)}{\partial r} \right]$$

$$\frac{\partial x(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[2rg(x) \cdot \frac{\partial x(r, t)}{\partial r} + r^2 \left[\frac{\partial g(x)}{\partial r} \cdot \frac{\partial x(r, t)}{\partial r} + g(x) \cdot \frac{\partial^2 x(r, t)}{\partial r^2} \right] \right]$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{2}{r} \cdot g(x) \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial g(x)}{\partial r} \cdot \frac{\partial x}{\partial r} + g(x) \frac{\partial^2 x}{\partial r^2}$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \left[\frac{2}{r} \cdot g(x) + \frac{\partial g(x)}{\partial r} \right] \frac{\partial x}{\partial r} + g(x) \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \quad (IV-3)$$

sachant que :

$$g(x) = D_0 \cdot \text{Exp} \left(K \cdot \frac{x}{x_0} \right) \quad (IV-4)$$

d'où :

$$\frac{\partial g(x)}{\partial r} = \frac{k}{x_0} \cdot D_0 \cdot \text{Exp} \left(k \frac{x}{x_0} \right) \quad (IV-5)$$

En introduisant les équations (IV-5) et (IV-2) dans (IV - 3), on obtient :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \left[\frac{2}{r} \cdot D_0 \cdot \text{Exp}\left(k \frac{x}{x_0}\right) + \frac{k}{x_0} \cdot D_0 \cdot \text{Exp}\left(k \frac{x}{x_0}\right) \right] \frac{\partial x}{\partial r} + D_0 \cdot \text{Exp}\left(k \frac{x}{x_0}\right) \frac{\partial^2 x}{\partial r^2}$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_0 \cdot \text{Exp}\left(k \frac{x}{x_0}\right) \cdot \left[\left(\frac{2}{r} + \frac{k}{x_0} \right) \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \right] \quad (\text{IV-6})$$

. En ce qui concerne la variation de coefficient de partage, l'hypothèse du modèle est (en plus des hypothèses du 1er modèle) :

L'équilibre à l'interface est non linéaire (c'est-à-dire que m est variable).

En effet, pour cela nous avons supposé deux types d'équations :

. La première de forme quadratique est :

$$Y(t) = m \cdot x^2(R, t)$$

. La deuxième forme est présente par la formule proposé par LANGMUIR 14*

$$Y(t) = \frac{m \cdot x(R, t)}{1 + m' x(R, t)}$$

où $m' = m - 1$

* Les conditions aux limites sont :

- Au centre d'une particule soit ;

$$\left(\frac{\partial x(r, t)}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad \forall t$$

- à la périphérie, équilibre des concentrations :

. Première forme :

$$x(R, t) = \sqrt{\frac{Y(t)}{m}}$$

. Deuxième forme :

$$x(r, t) = \frac{Y(t)}{m(1 - Y(t)) + Y(t)}$$

* **Les conditions initiales sont :**

- pour la phase continue :

$$Y(0) = Y_0 = 0$$

- pour la particule solide :

$$X(r, 0) = X_0$$

$$\forall r \neq R$$

$$\text{et } \begin{cases} x(R, 0) = \sqrt{\frac{Y_0}{m}} \\ x(R, 0) = \frac{Y_0}{m(1 - Y_0) + Y_0} \end{cases}$$

IV - 2 NORMALISATION :

Passons maintenant à la normalisation des équations de transfert sous une forme dimensionnelle.

$$\tilde{X} = \frac{x}{x_0}, \quad \tilde{Y} = \frac{Y}{x_0}, \quad \eta = \frac{r}{R}, \quad \tilde{t} = \frac{t}{\tau}$$

L'équation (IV-6) devient :

chapitre IV : Résolution numérique (modèle 2)

$$\frac{x_0}{\tau} \frac{\partial \tilde{X}}{\partial \tilde{t}} = D_0 \text{Exp}(k \cdot \tilde{X}) \left[\left(\frac{2}{R\eta} + \frac{k}{x_0} \right) \frac{x_0}{R} \frac{\partial \tilde{X}}{\partial \eta} + \frac{x_0}{R^2} \frac{\partial^2 \tilde{X}}{\partial \eta^2} \right]$$

$$\frac{\partial \tilde{X}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\tau}{R^2} D_0 \text{Exp}(k \cdot \tilde{X}) \left[\left(\frac{2}{\eta} + \frac{k \cdot R}{x_0} \right) \frac{\partial \tilde{X}}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 \tilde{X}}{\partial \eta^2} \right] \quad (\text{IV-7})$$

D'autre part, nous avons l'équation qui décrit la concentration du soluté dans la phase liquide 'solvant' soit ,

$$\frac{d\tilde{Y}}{dt} = -\frac{3\tau}{R^2} \cdot D \left(\frac{V_t + V_s}{V_1} - 1 \right) \left(\frac{\partial \tilde{X}}{\partial \eta} \right)_{\eta=1} \quad (\text{IV-8})$$

En introduisant la valeur de $D = g(x)$ dans l'équation (IV-8), devient :

$$\frac{d\tilde{Y}}{dt} = -\frac{3\tau}{R^2} \cdot D_0 \text{Exp}(k\tilde{X}) \left(\frac{V_t + V_s}{V_1} - 1 \right) \left(\frac{\partial \tilde{X}}{\partial \eta} \right)_{\eta=1} \quad (\text{IV-9})$$

Dans le cas d'une diffusion avec D variable, les concentrations en soluté dans les deux phases seront décrites par l'équation (IV-7) et (IV-9), nous avons donc à résoudre un système de N équations aux dérivées partielles, et une équation différentielle composé par (IV-7) et (IV-9), à savoir :

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{X}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\tau}{R^2} D_0 \text{Exp.}(k \cdot \tilde{X}) \cdot \left[\left(\frac{2}{\eta} + \frac{k \cdot R}{x_0} \right) \cdot \frac{\partial \tilde{X}}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 \tilde{X}}{\partial \eta^2} \right] \\ \frac{d\tilde{Y}}{dt} = -\frac{3\tau}{R^2} \cdot D_0 \text{Exp}(k\tilde{X}) \left(\frac{V_t + V_s}{V_i} - 1 \right) \cdot \left(\frac{\partial \tilde{X}}{\partial \eta} \right)_{\eta=1} \end{cases}$$

Avec les conditions initiales et aux limites qui sont dans ce cas :

$$\tilde{Y}(0) = \frac{Y_0}{x_0}$$

$$\tilde{X}(\eta, 0) = 1$$

1^{ère} forme :

$$\tilde{X}(1, \tilde{t}) = \sqrt{\frac{\tilde{Y}(\tilde{t})}{m \cdot x_0}}$$

2^{ème} forme:

$$\tilde{X}(1, \tilde{t}) = \frac{\tilde{Y}(\tilde{t})}{m - \tilde{Y}(\tilde{t}) \cdot ((m-1) \cdot x_0)}$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{X}(\eta, \tilde{t})}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} = 0 \quad , \quad \text{et} \quad \eta_i = \frac{i-1}{n-1}$$

IV - 3 DISCRETISATION

IV - 3 - 1 Evolution de la concentration au centre de la particule

Utilisons les différences centrales pour les deux développements :

$$\tilde{X}(\eta + 2\Delta\eta, \tilde{t}) = \tilde{X}(\eta, \tilde{t}) + 2\Delta\eta \left(\frac{\partial \tilde{X}}{\partial \eta} \right) + 4 \frac{\Delta\eta^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 \tilde{X}}{\partial \eta^2}$$

$$\tilde{X}(\eta + \Delta\eta, \tilde{t}) = \tilde{X}(\eta, \tilde{t}) + \Delta\eta \left(\frac{\partial \tilde{X}}{\partial \eta} \right) + \frac{\Delta\eta^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 \tilde{X}}{\partial \eta^2}$$

puisque au centre

$$\left(\frac{\partial \tilde{X}(\eta, \tilde{t})}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} = 0$$

d'où

$$\tilde{X}(\eta + 2\Delta\eta, \tilde{t}) - \tilde{X}(\eta + \Delta\eta, \tilde{t}) = \frac{3}{2} \Delta\eta^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 \tilde{X}}{\partial \eta^2} \right)$$

on tire

$$\frac{\partial^2 \tilde{X}}{\partial \eta^2} = \frac{2}{3} [\tilde{X}_{i+2,j} - \tilde{X}_{i+1,j}] \cdot (n-1)^2$$

pour i=1 on aura donc :

$$\frac{\partial^2 \tilde{X}}{\partial \eta^2} = \frac{2}{3} (\tilde{X}_{3j} - \tilde{X}_{2j}) (n-1)^2$$

et :

$$\frac{\partial \tilde{X}_{1,j}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\tilde{X}_{1,j+1} - \tilde{X}_{1,j}}{\Delta \tilde{t}}$$

Dans l'équation (IV-7) on obtient :

$$\frac{\tilde{X}_{1,j+1} - \tilde{X}_{1,j}}{\Delta \tilde{t}} = \frac{\tau D_0}{R^2} \cdot \text{Exp}(k\tilde{X}_{1,j}) \left[\frac{2}{3} (\tilde{X}_{3j} - \tilde{X}_{2j}) (n-1)^2 \right]$$

$$\Rightarrow \tilde{X}_{i,j+1} = \tilde{X}_{i,j} + \frac{2}{3} \frac{\tau \Delta \tilde{t}}{R^2} D_0 \cdot (n-1)^2 \text{Exp}(k\tilde{X}_{i,j}) \cdot (\tilde{X}_{3j} - \tilde{X}_{2j})$$

$$\Rightarrow \tilde{X}_{i,j+1} = \tilde{X}_{i,j} + \frac{2}{3} \cdot B(1) \cdot B(2) \cdot \text{Exp}(k\tilde{X}_{i,j}) \cdot (\tilde{X}_{3j} - \tilde{X}_{2j})$$

Avec:

$$B(1) = \frac{\tau \Delta \tilde{t}}{R^2} D_0$$

$$B(2) = (n-1)^2$$

IV - 3 - 2 Evolution de la concentration entre le centre et l'interface

Par combinaison des équations suivantes :

$$\frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial \eta} = \frac{\tilde{X}_{i,j+1} - \tilde{X}_{i-1,j}}{2} (n-1)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{X}}{\partial \eta^2} = (\tilde{X}_{i,j+1} - 2\tilde{X}_{i,j} + \tilde{X}_{i-1,j}) \cdot (n-1)^2$$

et

$$\frac{\partial \tilde{X}_{i,j}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\tilde{X}_{i,j+1} - \tilde{X}_{i,j}}{\Delta \tilde{t}}$$

puis en les introduisant dans l'équation (IV-7), on obtient :

$$\tilde{X}_{i,j+1} = \tilde{X}_{i,j} + B(1) \text{Exp}(k\tilde{X}_{i,j}) [B(6)\tilde{X}_{i+1,j} + B(7)\tilde{X}_{i-1,j} - 2B(2)\tilde{X}_{i,j}]$$

avec :

$$B(3) = (n-1)^2 \frac{i}{(i-1)}$$

$$B(4) = (n-1)^2 \frac{(i-2)}{(i-1)}$$

$$B(5) = \frac{k \cdot R \cdot (n-1)}{2x_0}$$

$$B(6) = B(3) + B(5)$$

$$B(7) = B(4) - B(5)$$

IV - 3 - 3 Evolution de la concentration dans la phase liquide

En utilisant l'équation (IV-9) et les dérivées à la périphérie :

$$\frac{\partial \tilde{X}_n}{\partial \eta} = (\tilde{X}_{n,j} - \tilde{X}_{n-1,j}) \cdot (n-1)$$

$$\frac{d\tilde{Y}}{d\tilde{t}} = \frac{\tilde{Y}_{j+1} - \tilde{Y}_j}{\Delta \tilde{t}}$$

On obtient :

$$\frac{\tilde{Y}_{j+1} - \tilde{Y}_j}{\Delta \tilde{t}} = \frac{-3\tau D_0}{R} \left[\frac{V_t + V_s}{V_l} - 1 \right] \cdot \text{Exp}(k \cdot \tilde{X}_{n,j}) \cdot (\tilde{X}_{n,j} - \tilde{X}_{n-1,j})$$

$$\Rightarrow \boxed{\tilde{Y}_{j+1} = \tilde{Y}_j + B(8) \cdot \text{Exp}(k \cdot \tilde{X}_{n,j}) \cdot (\tilde{X}_{n,j} - \tilde{X}_{n-1,j})}$$

avec :

$$B(8) = -3R(n-1) \left(\frac{V_t + V_s}{V_l} - 1 \right) \cdot B(1)$$

IV - 3 - 4 Evolution de la concentration à la périphérie, à partir de la condition d'équilibre à l'interface

D'après notre hypothèse et suivant :

- La première forme: $\tilde{X}_{n,j+1} = \sqrt{\frac{\tilde{Y}_{j+1}}{m \cdot X_0}}$

- La deuxième forme: $\tilde{X}_{n,j+1} = \frac{\tilde{Y}_{j+1}}{m - \tilde{Y}_{j+1}((m-1)/X_0)}$

- La modélisation d'un procédé d'extraction solide -liquide à l'aide des équations de bilan de matière avec des conditions initiales et aux limites précises, nécessite la connaissance de certaines propriétés physico-chimiques du système.
- Au cours de cette étude, premièrement nous avons utilisé les données et résultats de travail effectuée par Haunold . pour valider notre programme qui est présentée au paragraphe (III-3), afin de l'utiliser pour les essais réalisées par EL-HATTAB lors de l'extraction de concrètes de bois de cèdre de l'Atlas, qui ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que celle qui nous intéresse , à savoir dans un réacteur parfaitement agiter (voir annexe B), avec une vitesse dépassant 100 tr / min , la résistance au transfert dans le liquide est pratiquement négligeable.
- Le bois utilisé est sous forme de poudre recueillie entre deux tamis de maille 0,5-0,7 mm , soit un diamètre moyen de 0.6mm (ou qui sont assez petites pour être considérées comme des sphères) , en introduit dans le réacteur l'Hexame comme un solvant dont les caractéristiques physico-chimique sont : la température de fusion étant -95°c , la densité est de 0,659 . alors que la température d'ébullition est de $68,95^{\circ} \text{c}$.
- Pour établir les conditions de transfert , la cinétique d'extraction est réalisée par prélèvements instantanés sur une masse de bois de 30g et un volume de solvant (Hexame) de 600 ml .

chapitre V : les résultats et commentaires.

Les valeurs modélisées des concentrations dans la phase liquide ($Y(t)$) qui sont obtenus par le programme présenté au paragraphe (III - 3) seront comparées aux valeurs expérimentales : le résultat de cette comparaison permet au programme d'identification présenté au paragraphe (III - 4 - 4) de reajuster D et m qui donnent la plus faible erreur possible.

- Quant à l'utilisation du programme présenté au chapitre IV permettrait de mieux représenter le processus avec une meilleur précision.
- Les paramètres du modèle diffusionnel ainsi construit a ces programmes sont :

- N_I :

La valeur du pas de discrétisation de la variable spatial influe sur la précision de la représentation physique, et sur la rapidité de résolution numérique : nous avons choisi de prendre une valeur de $N_I = 12$.

- N_j :

La valeur de la discrétisation de la variable temporelle qui est liée à N_I par la condition de stabilité

$$N_J = 2 \cdot F_0 (N_I - 1)^2 + 1$$

Nous avons choisi $N_J = 201$ qui est loin de la limite de stabilité lors de la vérification à l'aide de stabilité des expériences de [3]

- V_l, V_s, V_t : sont des volumes mesurés expérimentalement.

- Y_0, X_0

La concentration initiale du solvant est bien sûr connue : elle est nulle en début d'essai, et au cours du temps, elle est déterminée par les éventuels prélèvements ; par contre la teneur initiale en soluté dans le solide est un paramètre primordial mal maîtrisé :

Pour cela nous avons donné plusieurs hypothèses sur cette concentration X_0 , qui n'a pas une grande influence sur les résultats de la modélisation des concentrations dans la phase liquide (figure V.1)



CHAPITRE V

APPLICATIONS, RESULTATS ET
COMMENTAIRES

chapitre V : les résultats et commentaires.

On doit fournir à notre programme les paramètres suivants :

- D_0 et D_1 :

Il faut noter que le choix de ces deux paramètres influe sur le temps de résolution numérique vue la méthode de GAUSS-NEWTON utilisée, et il peut influencer sur la condition de stabilité : le programme signale tout de suite cette influence et permettra à l'utilisateur de choisir des valeurs permettant la stabilité de la solution.

- m_0 et m_1 :

Les valeurs estimées du coefficient d'équilibre.

- R :

Le rayon de la particule

- τ :

Temps final de l'expérience

- Epsilon :

L'erreur d'approximation à ne pas dépasser entre les valeurs expérimentales et théoriques.

En sortie le programme fournit :

- Les paramètres D et m

- La concentration en soluté dans le solide et dans le solvant au cours de temps.

V - 1 Application au cas de l'extraction des pyréthrinés [3]

On a supposé au départ un coefficient de diffusion constant, et on a injecté (afin de valider notre programme) les valeurs théoriques de D et m trouvées dans [3] pour diverses valeurs de X_0 et on a comparé les valeurs théoriques avec les valeurs expérimentales (20°C) données par la référence [3]

On a obtenu le graphe de la figure V - 1

L'évolution de $Y = f(\text{temps})$ illustrée par la fig V - 1, qui selon les lois de la diffusion est une courbe parabolique montre deux étapes de transfert :

Augmentation de la concentration du soluté dans le solvant jusqu'à un temps 30 min, au delà une stabilité de concentration apparaît

En comparant les valeurs théoriques fournies par notre programme et celles de la référence [3] (voir figure V - 2), on voit bien une concordance entre les deux courbes théoriques et qu'elles convergent vers la même valeur finale, toute fois un écart existe, il est dû à la différence des méthodes utilisées pour les résolutions des équations de transfert.

Mais la comparaison avec les valeurs expérimentales, montre une convergence entre 7 et 20%, le réajustement permet de diminuer cet écart et de fournir les paramètres D et m du modèle qui traduisent mieux l'expérience.

Après un réajustement avec la méthode de GAUSS-NEWTON, on obtient la figure V-3, et les paramètres D et m identifiées sont données dans le tableau V-1 pour différentes erreurs imposées.

Voici les valeurs des paramètres injectées dans le programme qui ont été évalués par [3].

$$\begin{aligned} R &= 0,1 \text{ cm} \\ T_{ho} &= 3600 \text{ S} \\ V_t &= 0,45 \text{ L} \\ V_l &= 0,388 \text{ L} \\ V_s &= 0,018 \text{ L} \\ X_0 &= 4000, 6500, 10000 \text{ (mg/L)} \\ Y_0 &= 0,0 \text{ (mg/L)} \end{aligned}$$

Et on a obtenu les profils de concentration dans le solide pour différentes valeurs de X_0 , V-4-1 - V-4-2, V-4-3 les profils de concentrations trouvées par [3] sont données dans la figure V-5

Tableau V-1 Valeurs des paramètres de D et M fournies par le programme de réajustement dans le cas du modèle à D constant et les valeurs de HAUNOLD lors de l' extraction des pyréthrinés [3].

m	$X_0(\text{mg/L})$	$D(10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s})$		$m(10^{-2})$		Erreur relative %
		nos valeurs	[3]	nos valeurs	[3]	
constante	10000	0,61	0,7	1,1	1,2	4
	6500	1,2	1,3	1,7	1,9	4
	4000	2,9	3,3	2,9	3,3	4

Chapitre V : Résultats et commentaires

V-2 Application au cas de l'extraction des concrètes de bois de cèdre [1] :

L'extraction des concrètes de bois de cèdre à l'hexane, étudiée par EI-HATTAB [1], a donnée les résultats sous formes de $Y_E^{(t)} / Y_\infty$, où $Y_E(t)$ est la concentration de la concrète récupérée à l'instant t et Y_∞ au bout d'un temps infini, pour cela on fait la normalisation en suposant qu'à l'équilibre la concentration finale dans la phase liquide Y est telle que :

$$Y_\infty = m \cdot X_0$$

d'où

$$Y_E^{(t)} / X_0 = (Y_E^{(t)} / Y_\infty) \cdot m$$

A partir de ces valeurs normalisées on fait un réajustement par la methode de GAUSS-NEWTON, avec les valeurs des paramètre suivants en considérant m et D constantes:

$$\begin{aligned} R &= 0,03 \text{ cm} \\ Th_0 &= 14400 \text{ S} \\ V_t &= 0,600 \text{ L} \\ V_L &= 0,46 \text{ L} \\ V_S &= 0,3 \text{ L} \\ X_0 &= 35000 \text{ (mg/L)} \\ Y_0 &= 0,0 \text{ (mg/L)} \end{aligned}$$

Cela a conduit aux résultats porté sur la figure V-6-a la valeur X_0 influe peu puisqu'on a travaillé avec des valeurs normalisées.

Si on change l'hypothese sur l'équilibre à l'interface, on obtient les résultats portés sur la figures V-6-b et V-6-c.

Il s'avère que le modèle diffusionnel propose des profils de de concentrations dans le solvant identiques quelque soit le type d'équilibre.

Pour le premier modèle de D et m fournies par le programme sont portées dans le tableau V-2.

Chapitre V : Résultats et commentaires

Tableau V-2 : Valeurs des paramètres D et m fournies par le programme de réajustement dans le cas du modèle à D constant lors de l'extraction des concrètes du bois du cèdre avec les différentes hypothèses sur m

	D (10^{-7} cm ² /s)	m	erreur relative %
m constante	0,17	0,33	5
m varie selon la forme quadratique	0,19	0,5	10
m varie selon l'isotherme de LANGMUIR	0,09	0,29	9

Pour le deuxième modèle de D et m fournies par le programme sont portés dans le tableau V-3.

Tableau V-3 Valeurs des paramètres D et m fournies par le programme de réajustement dans le cas du modèle à D variable lors de l'exaction des concrètes du bois de cèdres.

	D (10^{-7} cm ² /s)	m	erreur relative %
m constante	0,117	0,44	5
m varie selon la forme quadratique	0,18	0,5	16
m varie selon l'isotherme de LANGMUIR	0,1004	0,48	6

et on a obtenue les résultats présentées dans les figures V-7-a , V-7b, V-7c

Chapitre V : Résultats et commentaires

V-3 Commentaires :

- Pour vérifier la validité du programme établi, nous avons utilisé les données et résultats de l'étude effectuée par HAUNOLD [3], qui a été réalisée dans les mêmes conditions, que celle qui nous intéresse, à savoir dans un réacteur considéré parfaitement agité et avec des particules sphériques. Aussi, l'utilisation du programme principal établi avec les données fournies par HAUNOLD, donne les valeurs représentées par la figure (V-1). Nous avons constaté que l'accord entre points expérimentaux et points fournis par le modèle est satisfaisant, avec une erreur de 7 %.

Lorsque nous utilisons, le modèle de réajustement, le modèle fournit les valeurs portées sur la figure (V-3) qui est similaire à la figure (V-2) avec une erreur de 4 %.

- Ce travail fait suite à celui réalisé par MM. ALLOUACHE et SAYAH [18], notre contribution est l'établissement du modèle de réajustement par la méthode de GAUSS-NEWTON, le fait du manque de l'expression analytique de la fonction " f " liant les paramètres à optimiser (D et m), et l'approximation de dérivées partielles par des dérivées totales, c'est la raison de l'écart observé entre points expérimentaux et la courbe théorique sont moins faible.
- Nous avons utiliser ce programme, pour les essais réalisé par EL-HATTAB lors de l'extraction de concrète de bois de cèdre de l'Atlas à l'Héxane. Dans ce cas là le programme donne $D = 1,7 \cdot 10^{-8}$ et $m = 0,33$ toute fois les courbes théoriques obtenus et représentées dans les figures (V-6-a),(V-6.c) montrent une bonne concordance jusqu'à un temps de deux heures, au delà l'erreur devient plus importante. Par contre dans la figure V-6-b, bien qu'il donne une plus grande erreur, montre un accord pour les points expérimentaux obtenus à des temps longs.

La première hypothèse que nous avons repris est de maintenir le coefficient de diffusion D variable avec le changement de l'hypothèse sur la linéarité du coefficient d'équilibre à l'interface.

Les résultats portés dans les figures V-7-b, V-7-c, montré que l'écart entre points expérimentaux et points fournis par le modèle augmente avec une erreur entre 6 et 16 %.



CONCLUSION

CONCLUSION

Nous avons modélisé le phénomène d'extraction solide-liquide en réacteur agité. Ce procédé est dans de nombreux cas le meilleur moyen de maîtriser les paramètres de l'opération afin d'éviter des expériences souvent coûteuses pour suivre l'évolution de la concentration en soluté dans les deux phases solide et liquide.

Pour mener cette étude, nous avons mis en oeuvre un outil mathématique qui consiste à résoudre l'équation différentielle aux dérivées partielles en fonction des conditions initiales, aux limites et des différentes hypothèses.

Les hypothèses de constance ou non du coefficient de diffusion D , et celles concernant l'équilibre à l'interface (linéaire, variation quadratique, et une variation du type isotherme de LANGMUIR) ont été envisagées.

Le modèle établi dans le cas d'une diffusion avec un coefficient constant a été appliqué à l'extraction d'un constituant (cas de l'extraction des pyréthrinés) ce qui nous a permis de valider notre programme.

L'application, au cas de l'extraction des concrètes de bois de cèdre a montré que la modification de l'hypothèse concernant la linéarité de l'équilibre à l'interface a augmenté l'écart entre résultats du modèle et résultats expérimentaux.

Par contre le second modèle, bien qu'il donne une plus grande erreur, montre un meilleur accord pour les points expérimentaux obtenus à des temps longs. Dans ce cas l'hypothèse de la linéarité à l'interface semble convenir.



NOMENCLATURE

a : Aire de contact	
A(I) : Constantes de l'algorithme de résolution du 1er modèle	L^2
B(I) : Constantes de l'algorithme de résolution du 2 ^{ème} modèle	$ML^{-3} L^2 T^{-1}$
C : Concentration	
D : Coefficient de diffusion	
Epsilon : Précision imposé	
E : Erreur relative	
F0 : Nombre de fourier	adimensionnel
f : Fonction dérivable sur R	
i : Indice de la variable spatiale	adimensionnel
J : Indice de la variable temporelle	adimensionnel
K : Constante	
m : Coefficient de partage	
NI : Nombre de pas de discrétisation en espace	adimensionnel
Nj : Nombre de pas de discrétisation en temps	adimensionnel
NL : Nombre de valeurs expérimentales	adimensionnel
Np : Nombre de particules	adimensionnel
r : Position radiale dans une particule	L
R : Rayon des particules	L
t : Variable temporelle	T
\tilde{t} : Temps réduit	adimensionnel
VL : Volume de solvant libre	L^3
Vs : Volume de solide sec	L^3
Vt : Volume total de solvant contacté	L^3
\tilde{X} : Concentration locale d'une particule	ML^{-3}
\bar{X} : Concentration réduite	adimensionnel
\underline{Y} : Concentration dans le solvant	ML^{-3}
\bar{Y} : Concentration réduite	adimensionnel
 <u>Lettre grecques :</u>	
w : poids	
Δr : Intervalle de discrétisation radiale	L
η : Coordonnée radiale réduite	adimensionnel
$\Delta \eta$: Intervalle de discrétisation radiale réduite	adimensionnel
ρ : Masse volumique	ML^{-3}
τ : Temps final de contact	T
λ : Libre parcours moyen	L
ν : Indice de forme	

nomencature

Exposant

* Optimal

Indices . (Inférieurs ou supérieurs)

o Initial

k, A, B : Constituants

X, Y, Z : Direction



BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.EL-HATTAB, thèse de magister, E.N.P, département de génie chimique, Alger (1993).
- [2] P. FREMAUX, J. LEYBROS, Extraction solide-liquide, techniques de l'ingénieur J 2780, (9-1990).
- [3] C.HAUNOLD, thèse de doctorat I.N.P toulouse, (1991)
- [4] A. ETIENNE, Extraction solide-liquide, techniques de l'ingénieur d 2780, (5-1965)
- [5] R.B. BIRD, W.E. STEWART, E.N LIGHTFOST, transport phénoména, ED WILEY international, NEWYORK, (1960)
- [6] O.M.ANGELIDIS, Revus des oléagineux, 8,9, août, sept (1968).
- [7] O.M ANGELIDIS, Revue des oléagineux, 11, nov (1968).
- [8] D.DEFIVES, transfert de matière, " efficacité des opérations du génie chimique", Ed technip, PARIS, (1976).
- [9] R.BUGAREM, M. HEMATI, transfert de matière, I.N.P Toulouse, avril, (1968).
- [10] E.H. BENYOUCEF, thèse de magister, E.N.P. département de génie chimique, Alger, (1990)
- [11] A. GOURDIN, M. BOUMAH RAT, 3 Méthodes numériques appliquées", Ed OPU 2nd, ed, Alger (1991).
- [12] J.P. NOUGIER, " Méthodes de calcul numérique", Ed MASSON, Paris, (1991)
- [13] J.H. FERZIGER, "Numéricall Méthods for Engineering application", Ed JOHN WHILEY SONS, New York, (1969).
- [14] B.CARNAHAN, H,A, LOTHER, J.O. WILKER, "Applied numérical méthodes", JOHN WHILEY - Sons, New York, (1969).

Référence bibliographique

- [15] J.H. KRASUK, J.L. LOMBARDI, C.D. OSTROVSKY, "Diffusion Extraction of oil containing materials" *Ec Process design and development*, vol 5, N°2, avril, (1967).
- [16] K.S. TAN "Numerical Methods of solution for continuous countercurrent Processes in th Nonsteady state", *Alche Journal* (vol-30, N°5), page 771, september (1984).
- [17] R. BELABES, R. DERRICHE, M. EL-HATTAB, communication au 1^{er} séminaire du génie des procédés, Alger février (1994)
- [18] A.ALLOUACHE et H.SAYAH , thèse de projet de fin d'études ENP, Departement de genie chimique,(Alger 1995)

ANNEXES

Annexe A :

On peut écrire une seule équation pour les formes géométriques en introduisant un paramètre de :

$$\text{forme } v = \begin{cases} 1 & \text{Pour une forme plan} \\ 2 & \text{Pour une forme cylindrique} \\ 3 & \text{Pour une forme sphérique} \end{cases}$$

Les équations seraient :

$$\left[\begin{array}{l} \frac{\partial \tilde{X}}{\partial t} = F_0 \left[\frac{\partial^2 \tilde{X}}{\partial \eta^2} + \frac{v-1}{\eta} \frac{\partial \tilde{X}}{\partial \eta} \right] \\ \frac{dy}{dt} = -v F_0 \left[\frac{V_t + V_s}{V_l} - 1 \right] \left[\frac{\partial \tilde{X}}{\partial \eta} \right]_{\eta=1} \end{array} \right.$$

Car on a montré que pour un sphère

$$a = 3 \cdot \left(\frac{V_s + V_t - V_l}{R} \right)$$

Pour un plan, on aura :

$$\text{une particule } V_p = A_p \cdot 2l$$

aire d'une particule : $2A_p$, on néglige la surface latérale $a = N_p \cdot 2A_p$

$$N_p = \frac{\text{volume humide}}{2l \cdot A_p}$$

$$a = \frac{\text{volume humide}}{l} = \frac{V_s + V_t - V_l}{l}$$

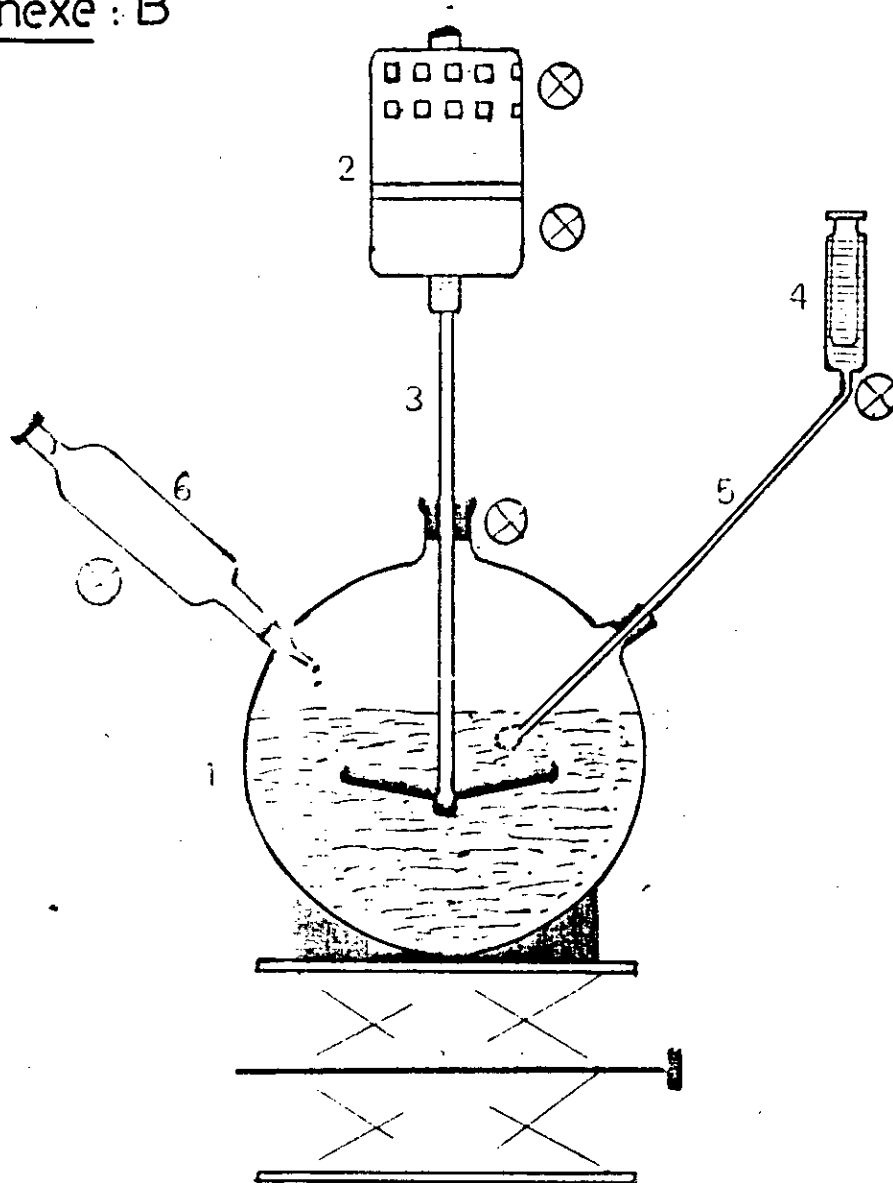
$$a = \frac{v}{R} (V_s + V_t - V_l)$$

pareil pour un cylindre de longueur L : $A_p = 2 \pi R \cdot L$

$$a = N_p \cdot A_p$$

$$N = \frac{V_{\text{humide}}}{\pi R^2 L} \implies a = \frac{2 V_{\text{Humide}}}{R}$$

Annexe : B



- ⊗ fixation obligatoire
- 1 un ballon tricol
- 2 moteur
- 3 tige
- 4 seringue
- 5 tubulure
- 6 ampoule à brome

(MONTAGE D'EXTRACTION PAR AGITATION MECANIQUE)

FIGURES DU CHAPITRE V

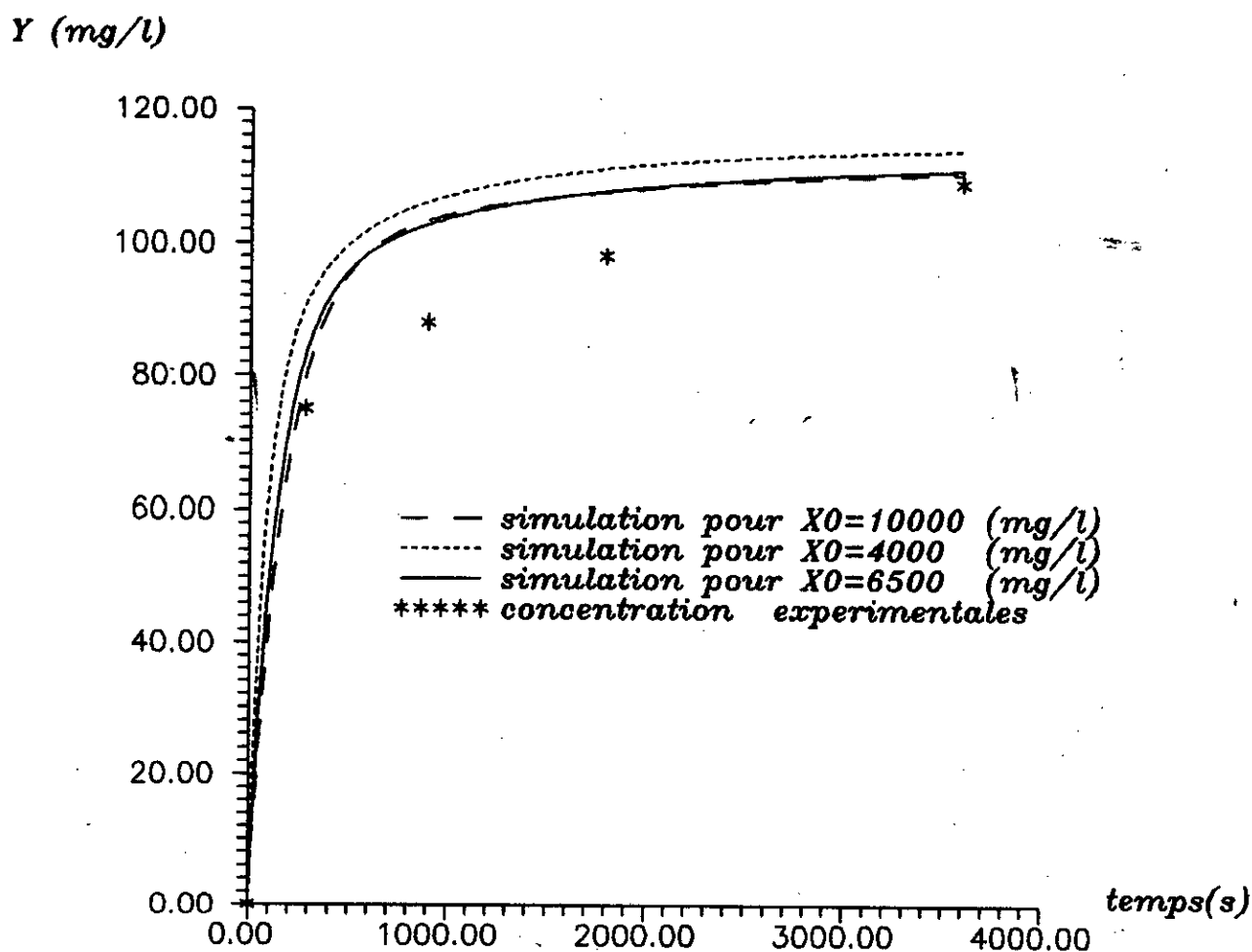


fig V-1 profil experimental et simules de concentration dans le solvant pour une temperature de 20°c avec plusieurs hypotheses sur la valeur de x_0 dans le cas de l'extraction de pyrethrines

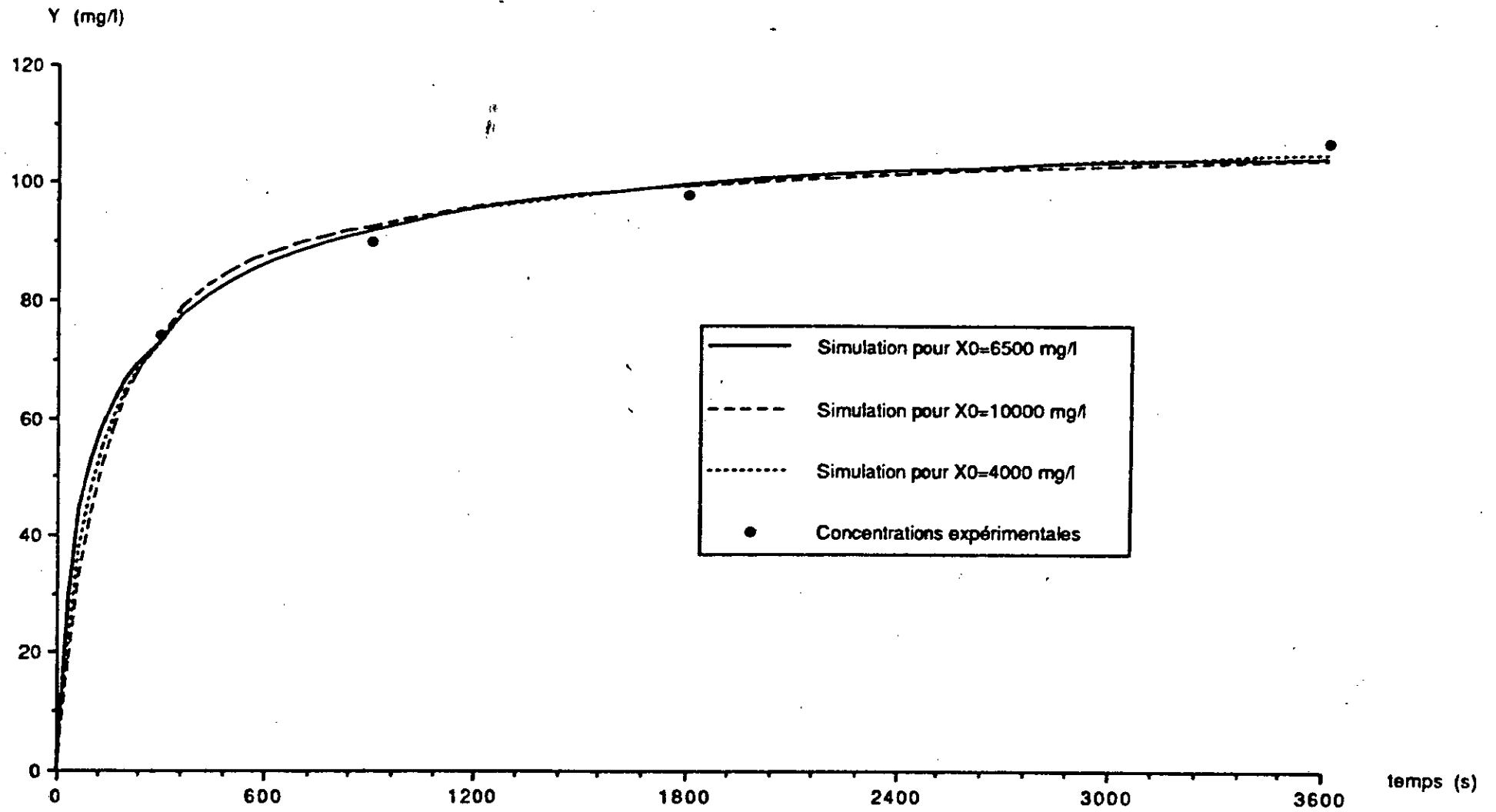


Figure V-2 : Profils expérimental et simulés de concentration dans le solvant pour une température de 20°C et plusieurs hypothèses sur la valeur de H_0 .

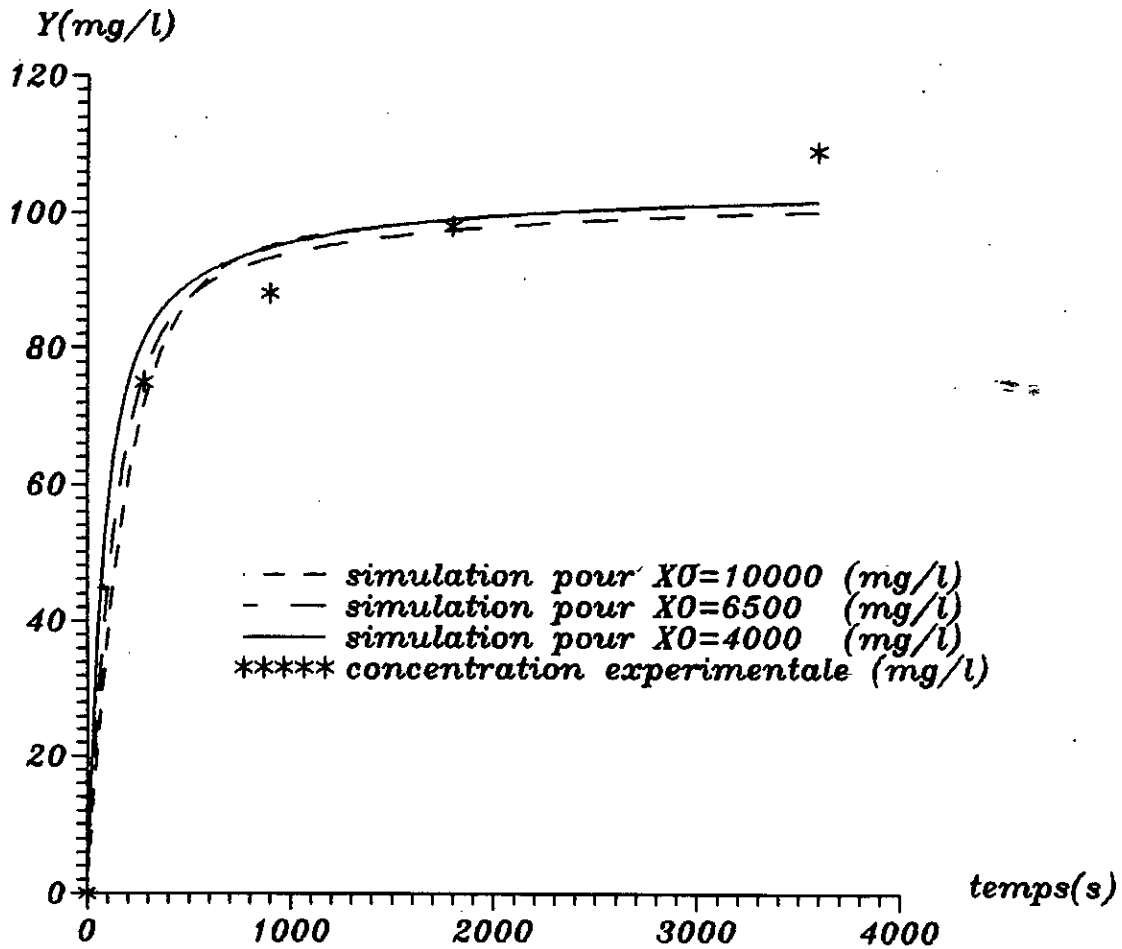


fig V-3: profils experimental et simules de concentration dans le solvant pour une temperature de 20°C dans le cas de l'extraction de pyrethrines.

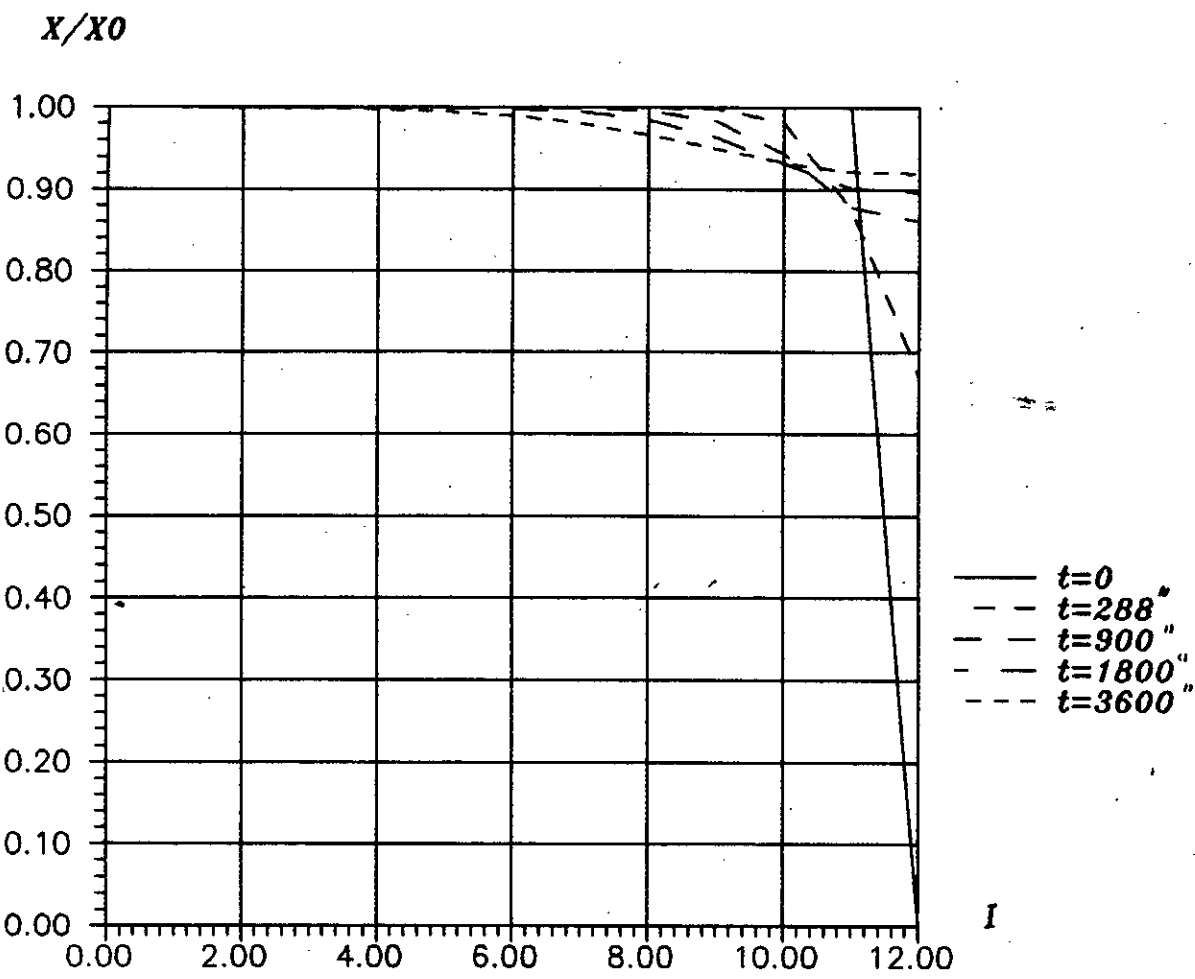


fig V-4-1 profil de concentration dans le solide a differents instants pour $x_0=10000$ (mg/l)

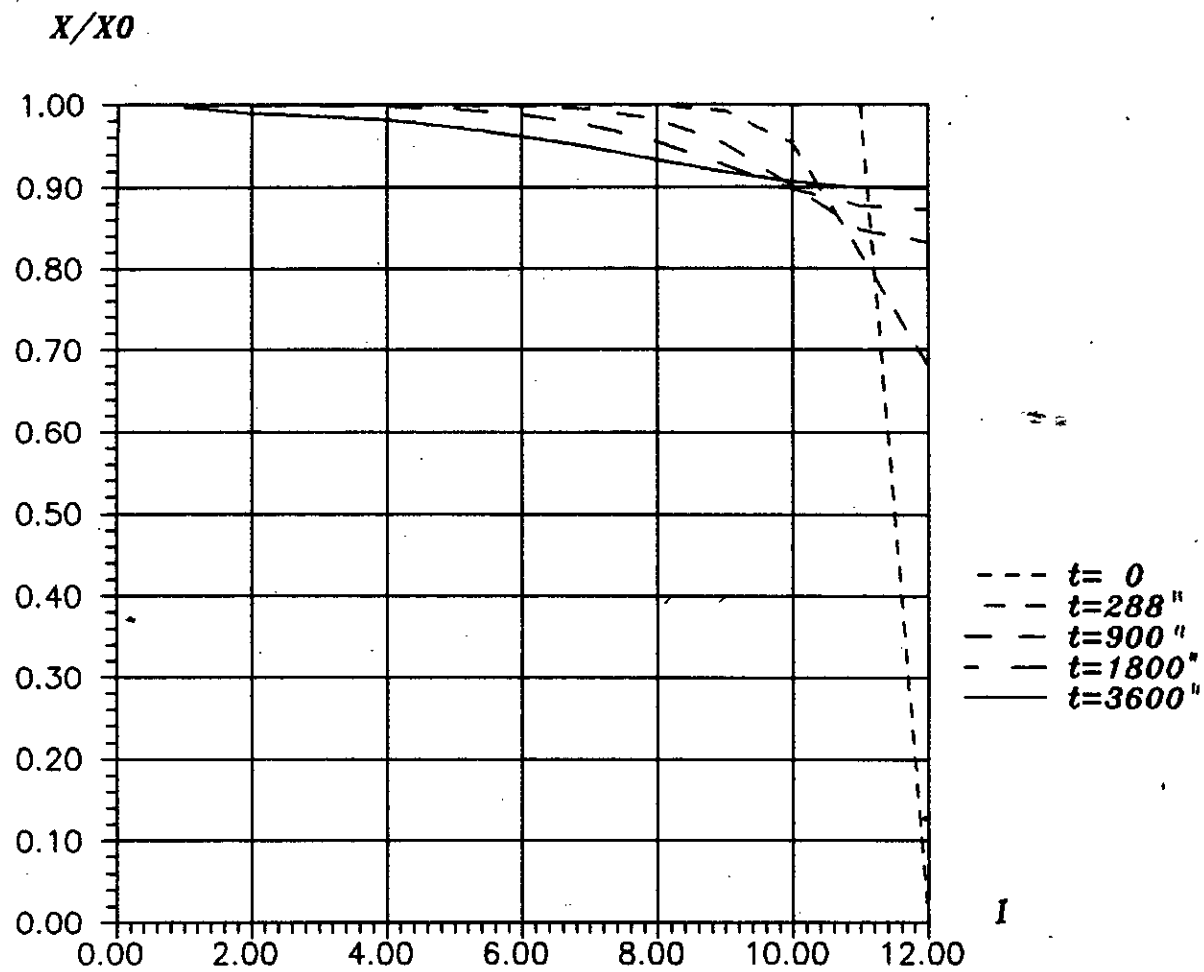


fig V-4-2 profil de concentration dans le solide a differents instants pour $x_0=6500$ (mg/l)

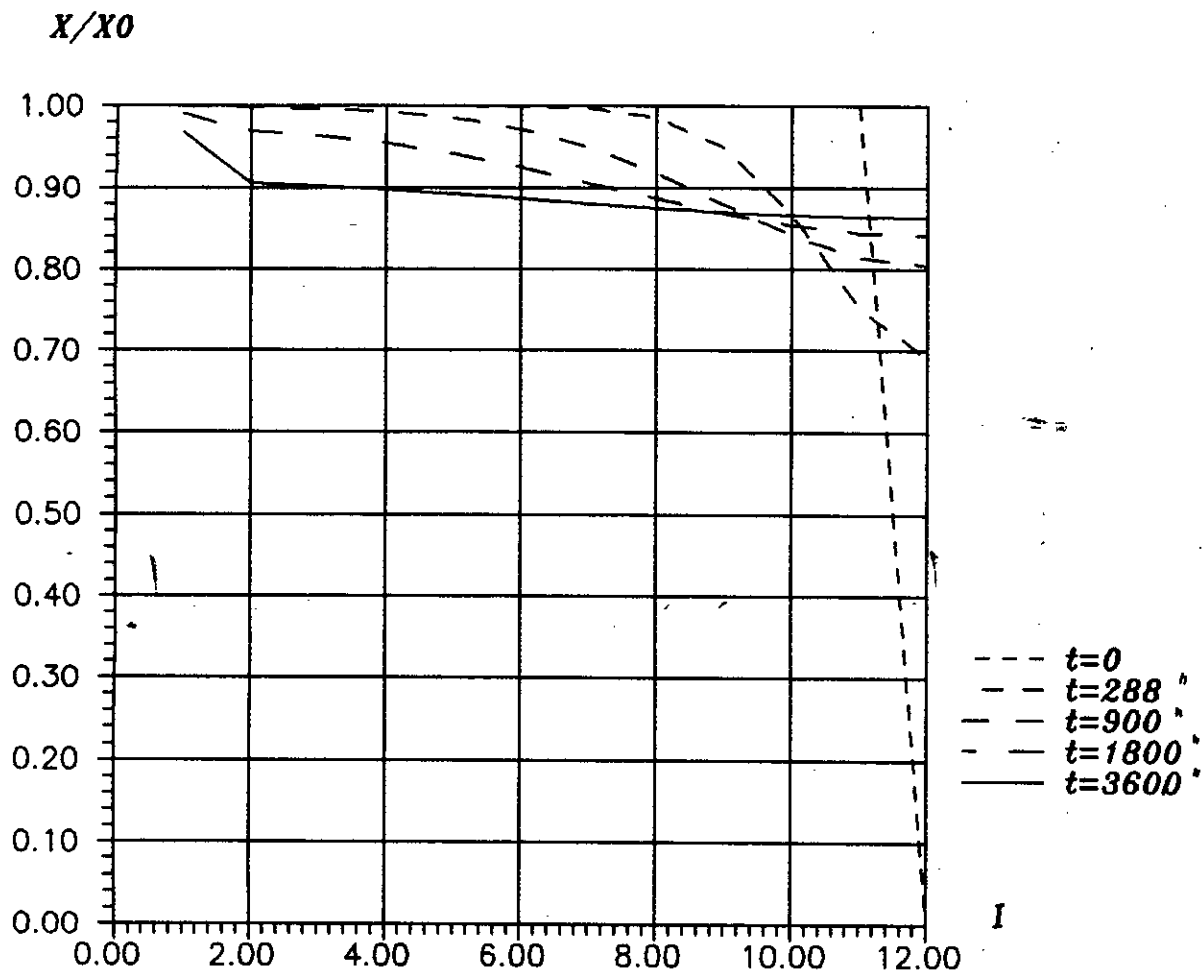


fig V-4-3 profil de concentration dans le solide a differents instants pour $x_0=4000$ (mg/l)

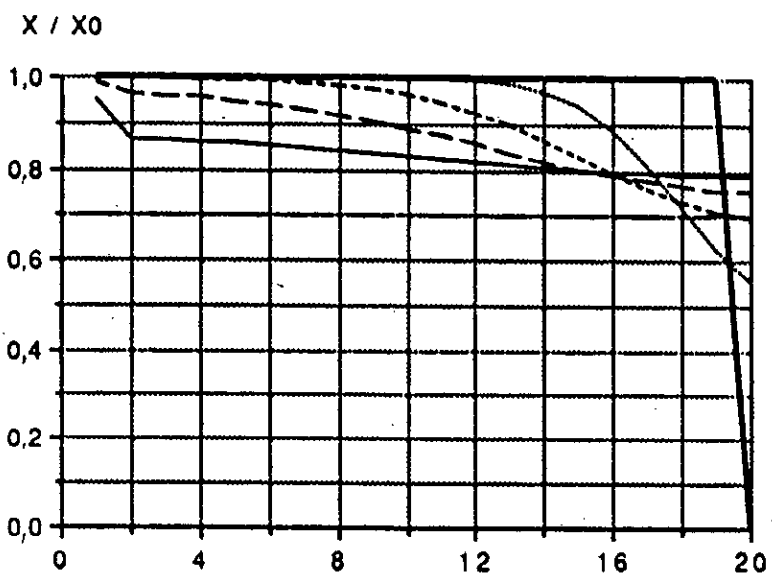
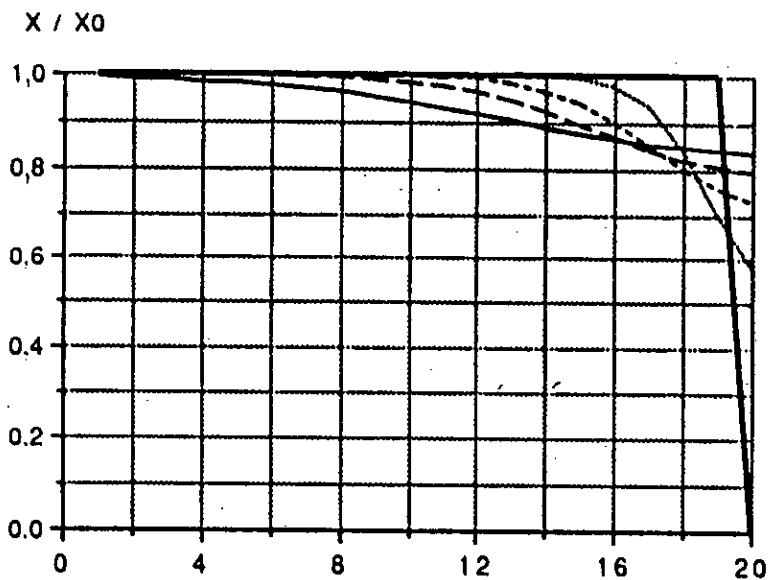
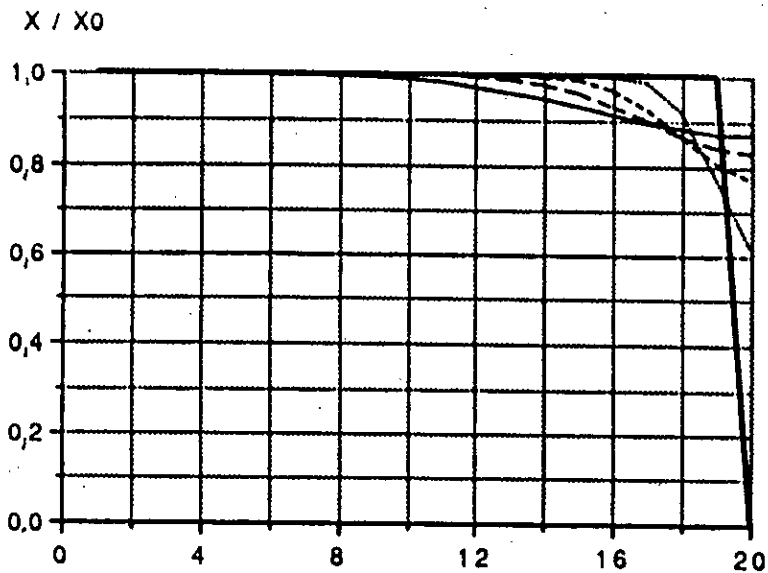


Figure V.5 : Simulation des profils de concentrations relatives dans le solide ($X_i(t)/X_0$) pour l'expérience à 20°C et plusieurs valeurs de X_0

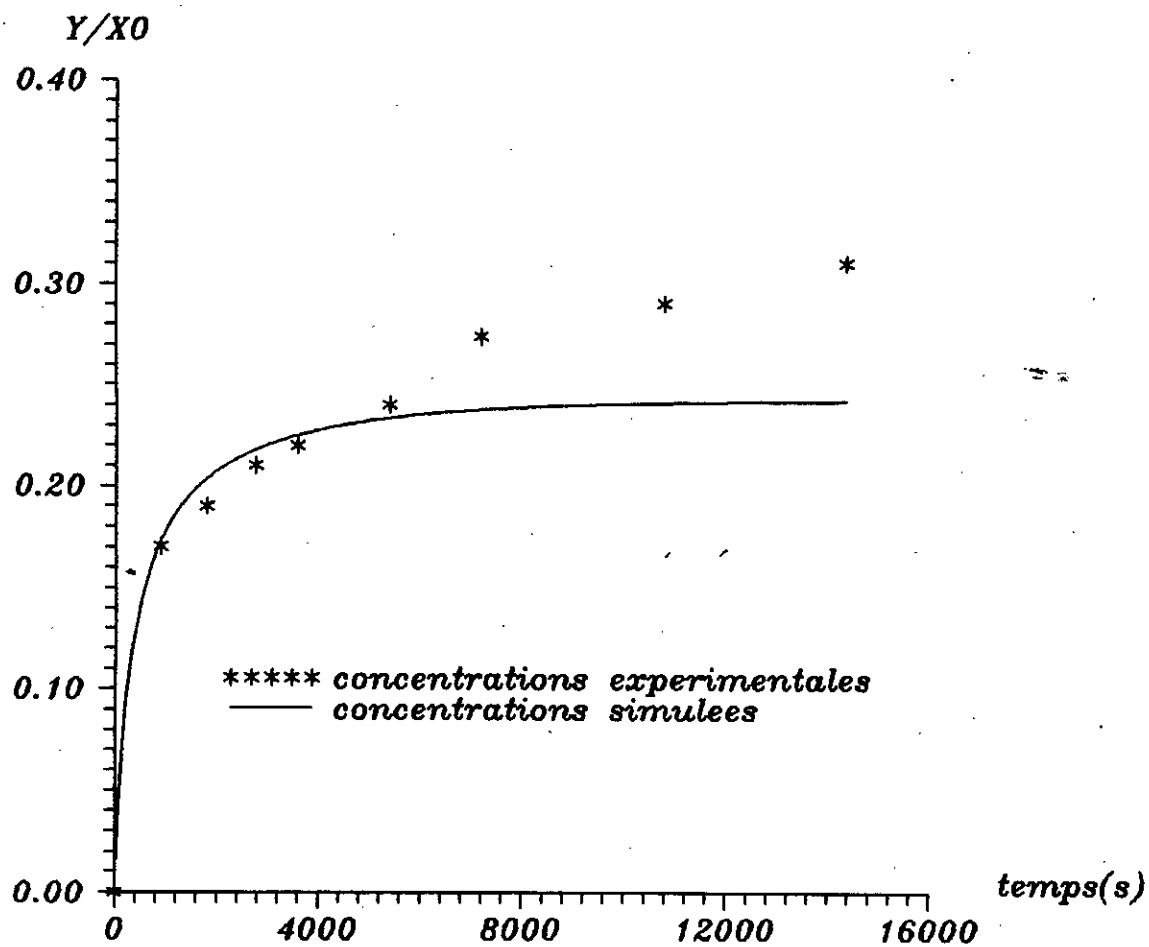


fig V-6a: Profils experimental et simule de concentration dans le solvant(modele 1) pour l'extraction des concretes de bois de cedre de L'Atlas.

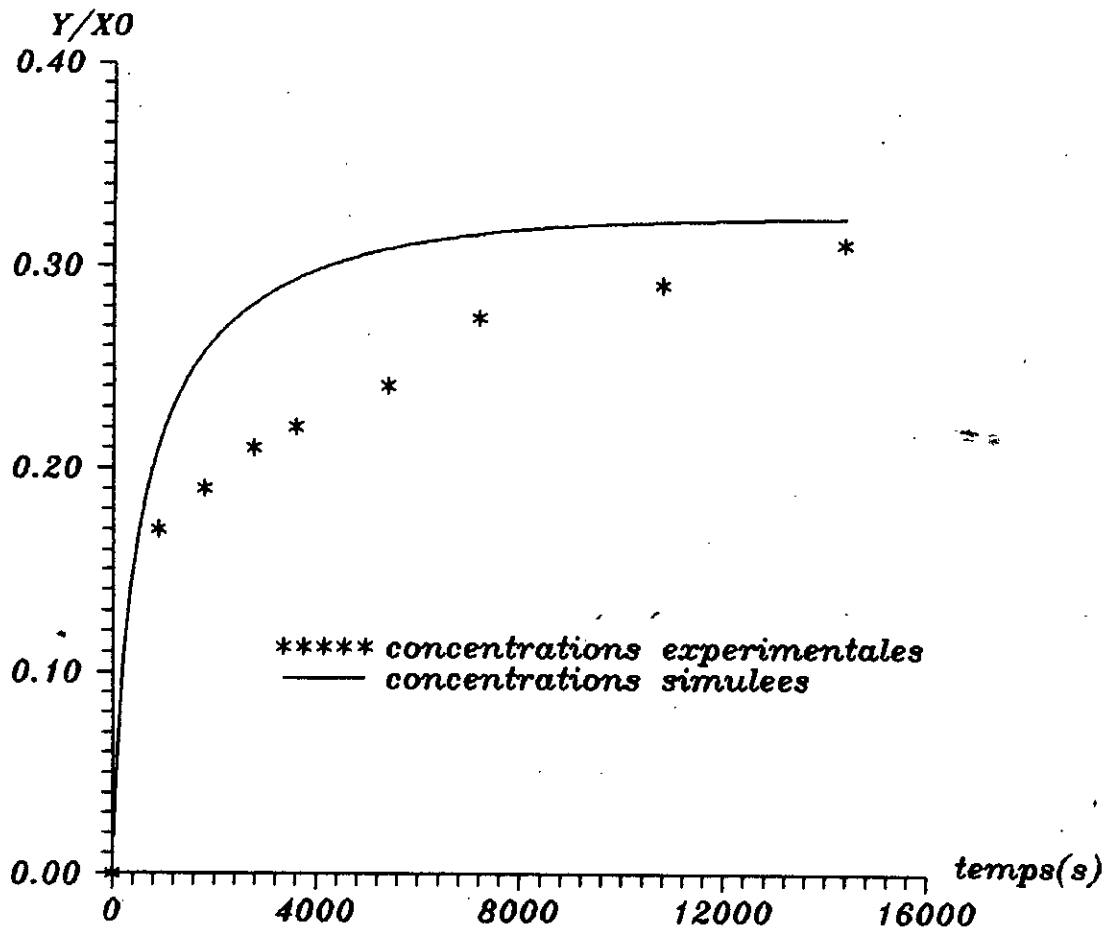


fig V-6b: Profils experimental et simule de concentration dans le solvant (modele 1) pour l'extraction des concretes de bois de cedre de L'Atlas.

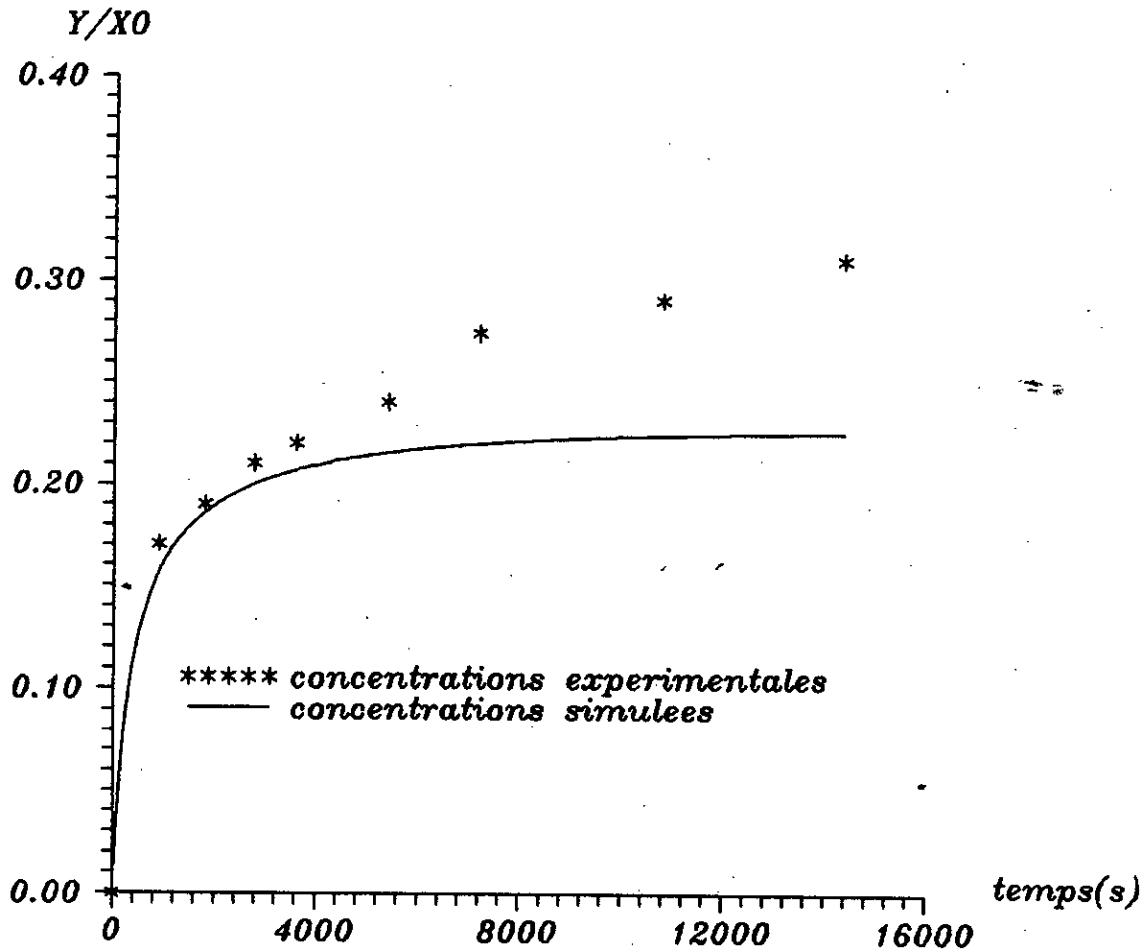


fig V-6c: Profils experimental et simule de concentration dans le solvant (modele 1) pour l'extraction des concretes de bois de cedre de L'Atlas.

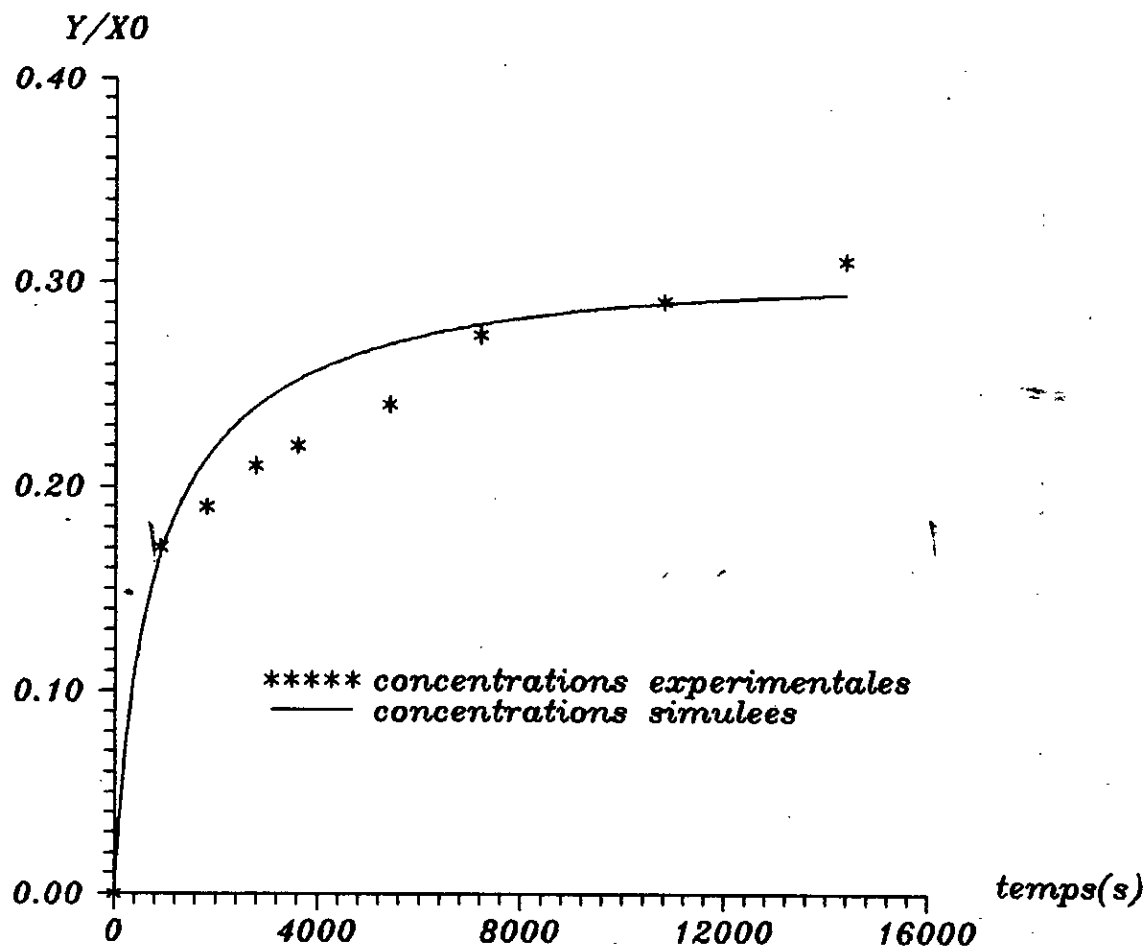


fig V-7a: Profils experimental et simule des concentrations dans le solvant (modele 2) pour l'extraction des concretes de bois de cedre de L'Atlas.

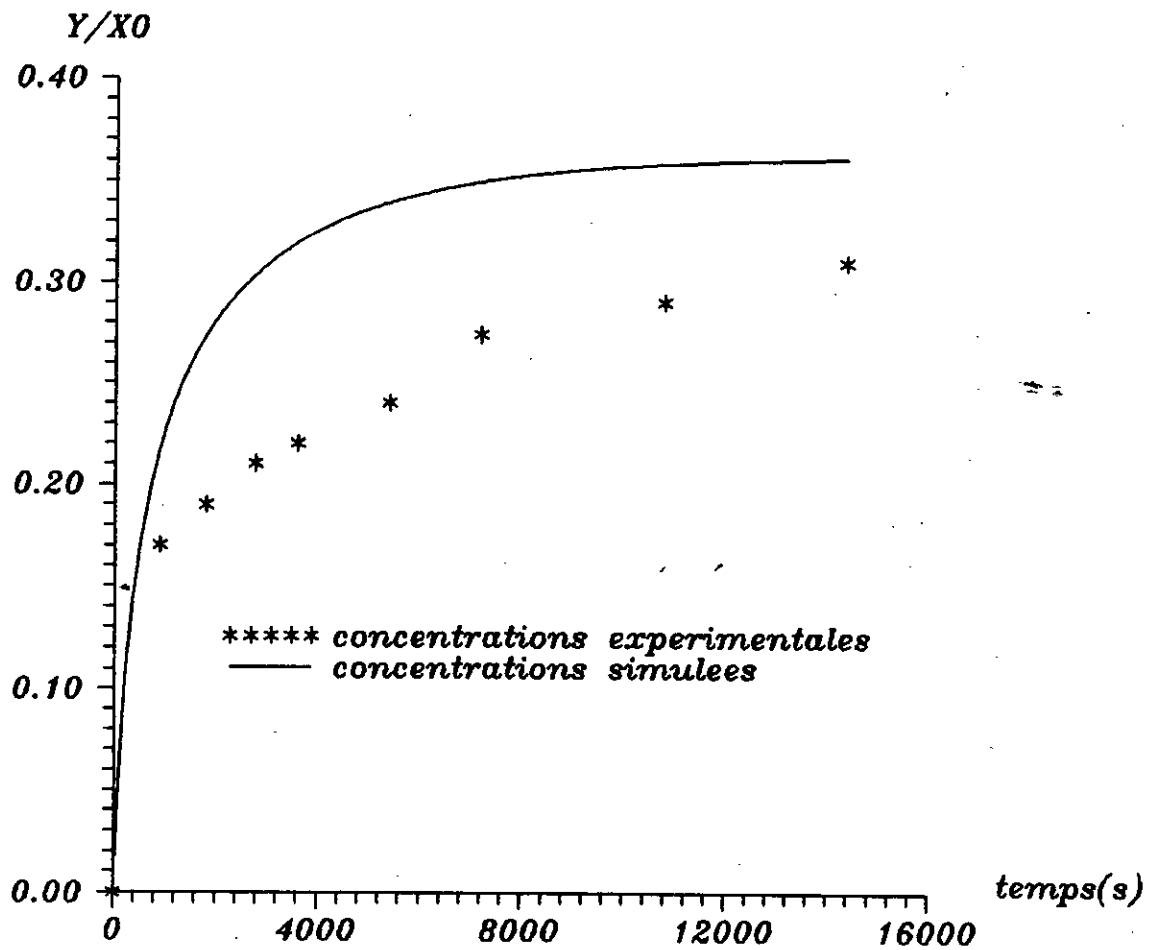


fig V-7b: Profils experimental et simule des concentrations dans le solvant (modele 2) pour l'extraction des concretes de bois de cedre de L'Atlas.

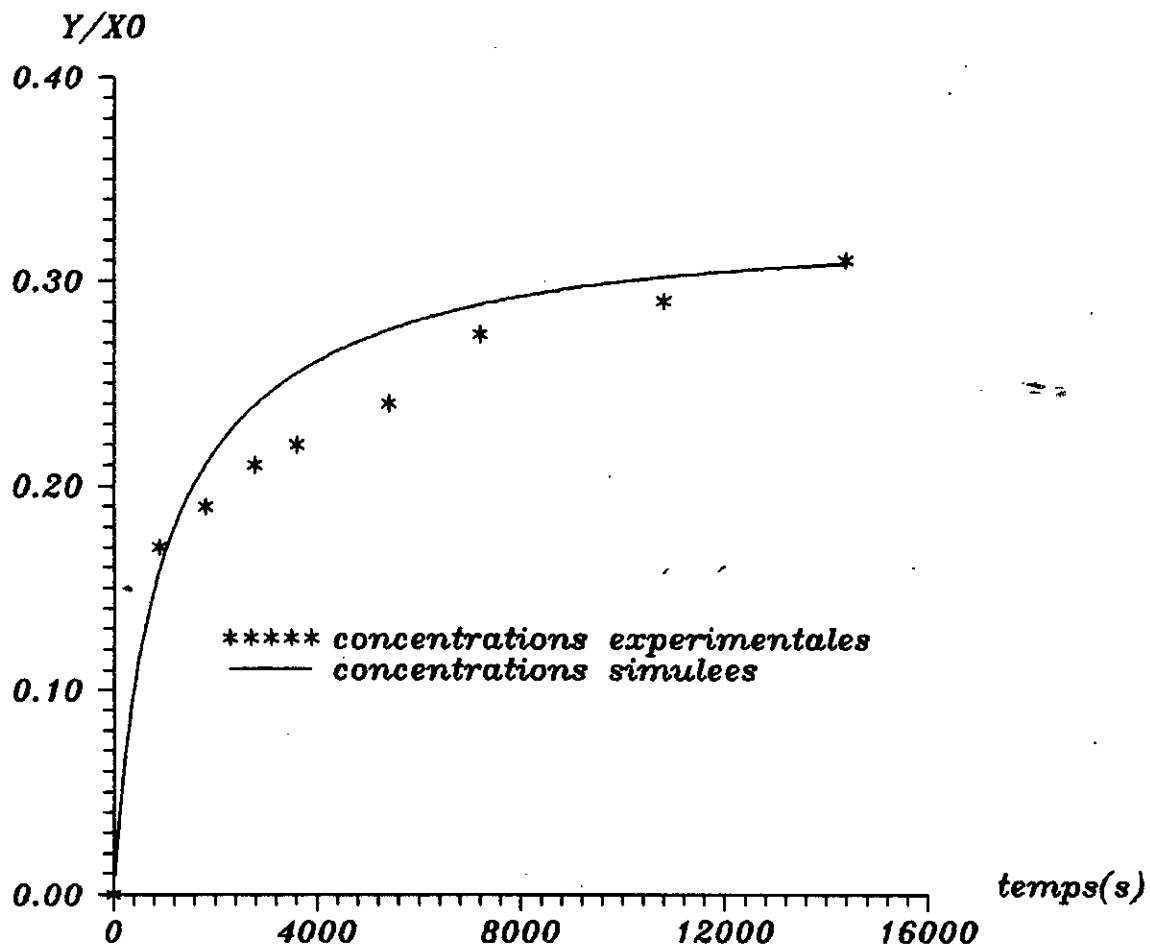


fig V-7c: Profils experimental et simule des concentrations dans le solvant (modele 2) pour l'extraction des concretes de bois de cedre de L'Atlas.

PROGRAMME

(***** PROJET DE FIN D' ETUDES*****)

(**RESOLUTION D'UNE EQUATION AUX DERIVEES PARTIELLES**)
(**DE TYPE PARABOLIQUE DECRIVANT LE PHENOMENE**)
(***** DE DIFFUSION*****)

PROGRAMME DE CONCENTRATION

```
      uses crt;
      { $i-,s- }

const
      (  DONNEES EXPERIMENTALES  )

WRITE(r);READLN(r);
WRITE(tho);READLN(tho);
WRITE(vt);READLN(vt);
WRITE(vl);READLN(vl);
WRITE(vs);READLN(vs);
WRITE(yto);READLN(yto);
WRITE(xo);READLN(xo);
NI=12; NJ=201;

var
      dt,fo,a1,d,m,a2,a3,a4,a5,a6,a7:extended;
      yt,t:array [1..220] of extended;
      x:array[1..20,1..220] of extended;
      i,j:integer;
      fich:text;
      nom:string[20];
      (*****programme principal*****)

begin

clrscr.

      writeln;
      writeln('ce programme vous donne les concentrations X,YT');
      writeln;
      WRITE(d);READLN(d);
      WRITE(m);READLN(m);
      fo:=d*tho/sqr(r);
      dt:=1/(nj-1);
      a6:=fo*dt*(ni-1);
      a7:=a6*(ni-1);
      a1:=1-2*a7;
      a4:=(2/3)*a7;
      a5:=-3*a6*((vt+vs)/(vl)-1);
      j:=1;
      for i:=1 to ni-1 do
      begin
      yt[j]:=yto;
      x[i,j]:=1;
      end;
      x[ni,j]:=yt[j]/m;
      writeln(' ***** 2eme partie *****');
      writeln;
      for j:=1 to nj do
      begin
```

```

t[j]:=(j-1)*(tho/(nj-1));
x[1,j+1]:=x[1,j]+a4*(x[3,j]-x[2,j]);

    for i:=2 to ni-1 do
    begin
    a2:=a7*i/(i-1);
    a3:=a7*(i-2)/(i-1);
    x[i,j+1]:=a1*x[i,j]+a2*x[i+1,j]+a3*x[i-1,j];
    end;
    a3:=a7*(ni-3)/(ni-2);
    yt[j+1]:=yt[j]+a5*(x[ni,j]-x[ni-1,j]);
    x[ni,j+1]:=yt[j+1]/m;
end;

for j:=1 to nj do
begin
writeln('  j =',j);writeln;
writeln('  yt*xo=',yt[j]*xo:1:8,'  temps =',t[j]:1:8);

    for i:=1 to ni do
    begin
    writeln('  i =',i,'  x =',x[i,j]:1:8);
    readln;
    end;
end;
writeln('donner le nom du fichier');
readln(nom);
assign(fich,nom);
rewrite(fich);
    for j:=1 to nj do
    writeln(fich,t[j]:1:5,'  ', yt[j]*xo:1:5);
j:=201;
for i:=1 to ni do
writeln(fich,i,'  ', x[i,j]:1:5);
close(fich);
writeln(' fin de l''enregistrement');readln;

end..

```

```
(***** PROGRAMME DE REAJUSTEMENT *****)
```

```
      uses crt;
      { $i-,s-}
      label 1;
type
  vec=array[1..100] of real;
var
  b:vec;
  g,fich1,fich2:text;
  nom1,nom2:string[20];
  yx,tx,r1,r2,e,e0,d0,e1,d1,m0,m1,som,somr1: real;
  somr2,r1m,r2m,fy,delta,erreur:real;
  nj,k,tu:integer;
  a:array[1..2,1..2] of real;
  yex,tex,f0,f1:vec;
  test,rech:boolean;

  procedure concentration(d,m,yx,tx:real; var f:real);

  const   (   DONNEES EXPERIMENTAUX   )

          WRITE(tho)READLN(tho);
          WRITE(r);READLN(r);
          WRITE(vt);READLN(vt);
          WRITE(v1)8;READLN(v1);
          WRITE(vs);READLN(vs);
          WRITE(yto);READLN(yto);
          WRITE(xo);READLN(xo);
          nj=201;

  var
    dt,fo,a1,t,a2,a3,a4,a5,a6,a7:Real;
    x:array[1..20,1..202] of real;
    yt:array[1..202] of real;
    ni,i,j,k:integer;

  begin
    ni:=12;
    fo:=d*tho/sqr(r);
    dt:=1/(nj-1);
    a6:=fo*dt*(ni-1);
    a7:=a6*(ni-1);
    a1:=1-2*a7;
    a4:=(2/3)*a7;
    a5:=-3*a6*((vt+vs)/(v1)-1);
          j:=1;

    for i:=1 to ni-1 do
    begin
      yt[j]:=yto;
      x[i,j]:=1.00;
    end;
    x[ni,j]:=yt[j]/m;

    writeln(' ***** 2eme partie *****');
    writeln;
    j:=1;t:=0;
```

```

while t<tx do
begin
x[1,j+1]:=x[1,j]+a4*(x[3,j]-x[2,j]);

  for i:=2 to ni-2 do
  begin
  a2:=a7*i/(i-1);
  a3:=a7*(i-2)/(i-1) ;
  x[i,j+1]:=a1*x[i,j]+a2*x[i+1,j]+a3*x[i-1,j];
  end;
a3:=a7*(ni-3)/(ni-2); a2:=a7*(ni-1)/(ni-2);
x[ni-1,j+1]:=a1*x[ni-1,j]+a2*x[ni,j]+a3*x[ni-2,j];
yt[j+1]:=yt[j]+a5*(x[ni,j]-x[ni-1,j]);
x[ni,j+1]:=yt[j+1]/m;
f:=yt[j]*xo;
j:=j+1;
t:=(j-1)*(tho/(nj-1));
writeln(' f =',f:1:4,' t =',t:1:4);
end;
writeln(' pour t=',t:1:4,' , f =',f:1:4);
end;

```

(*****programme principal*****)

```
begin
```

```
( ***** LECTURE DES VALEURS EXPERIMENTALES***** )
```

```
  WRITELN( Y experimentaux );
  READLN(Y experimentaux);
```

```

e:=0;som:=0;
b[1]:=0;b[2]:=0;a[1,1]:=0;a[1,2]:=0;a[2,2]:=0;a[2,1]:=0;
WRITE(d0);READLN(d0);
WRITE(m0);READLN(m0);
  for k:=2 to 5 do
  begin
  yx:=yex[k];tx:=tex[k];
  concentration(d0,m0,yx,tx,fy);
  f0[k]:=fy; writeln(' f0[',k,']=',f0[k]:1:5);
  e:=e+abs(yex[k]-f0[k]);
  som:=som+yex[k];
  end;
  E0:=e/4;
  writeln(' E0 =',e0:1:5);
WRITE(d1);READLN(d1);
WRITE(m1);READLN(m1);
  while E0 >epsi do
  begin
  e:=0; som:=0;
  for k:=2 to 5 do
  begin
  yx:=yex[k];
  tx:=tex[k];
  concentration(d1,m1,yx,tx,fy);
  f1[k]:=fy;writeln(' f1[',k,'] =',f1[k]:1:8,' yex=',yex[k]:1:4);
  som:=som+yex[k];
  e:=e+abs(yex[k]-f1[k]);
  end;

```

```

e:=0; som:=0;
somr1:=0; somr2:=0; delta:=4;
test :=delta=0;k:=2;
  repeat
if not test
then
begin
a[1,1]:= a[1,1]+sqr((f1[k]-f0[k])/(d1-d0));
a[1,2]:= a[1,2]+sqr(f1[k]-f0[k])/((d1-d0)*(m1-m0));
a[2,2]:= a[2,2]+sqr((f1[k]-f0[k])/(m1-m0));
b[1]:=b[1]+(yex[k]-f1[k])*((f1[k]-f0[k])/(d1-d0));
b[2]:=b[2]+(yex[k]-f1[k])*((f1[k]-f0[k])/(m1-m0));
delta:=a[1,1]*a[2,2]-sqr(a[1,2]);
if delta=0 then
  goto 1;
r1:=(a[2,2]*b[1]-a[1,2]*b[2])/delta;
writeln(' r1=' ,r1:1:15);
r2:=(a[1,1]*b[2]-a[1,2]*b[1])/delta;
writeln(' r2= ',r2:1:15);readln;
somr1:=somr1+(r1);
somr2:=somr2+(r2);
end
else
1: begin
  k:=k+1;
  end;
k:=k+1;
until k>=5;
r1m:=somr1/4; writeln(' r1m=' , r1m:1:8);
r2m:=(somr2/4); writeln(' r2m =',r2m:1:8);
d0:=d1; m0:=m1;
d1:=d1+r1m;
m1:=m1+r2m;writeln(' d1=' ,d1:1:10);writeln(' m1=' ,m1:1:4);
writeln(' e0 =',e0:1:5);
readln;
som:=0;e:=0;

      for k:=2 to 5 do
      begin
f0[k]:=f1[k];
tx:=tex[k];
yx:=yex[k];
concentration(d1,m1,yx,tx,fy);
f1[k]:=fy;
som:=som+yex[k];
e:=e+abs(yex[k]-f1[k]);
end;
e0:=e/4;

end;
writeln(' d1=' , d1:1:15,' m1=' ,m1:1:15);
Erreur:=e0/som;
writeln(' Erreur =',erreur:1:6);readln;
writeln(' donner le nom des fichiers');read(nom1);
f1[1]:=0;yex[1]:=0;tex[1]:=0;
assign(fich1,nom1);
rewrite(fich1);
assign(g,'resu.dat');
rewrite(g);

      for k:= 1 to 5 do
      begin

```



```
        writeln(fich1,tex[k]:1:5, ' ',yex[k]:1:5);
    end;
close(fich1);
writeln(' fin de l''enregistrement');readln;
writeln(' donner le nom du fichier'); read(nom2);
f1[1]:=0;yex[1]:=1;tex[1]:=0;
assign(fich2,nom2);
rewrite(fich2);
    for k:=1 to 5 do
        begin
            writeln(fich2,tex[k]:1:5,' ',f1[k]:1:5);
        end;
    close(fich2);
    writeln(' fin de l''enregistrement');
    readln;
end.
```

(*****PROGRAMME DE REAJUSTEMENT AVEC 'D' VARIABLE*****)

```
uses crt;
{#i-,s-}
label 1;
```

type

```
vec=array[1..100] of extended;
```

var

```
b:vec;
fich1,fich2:text;
nom1,nom2:string[20];
yx,tx,r1,r2,e,e0,d0,e1,d1,m0,m1,som,erreur:extended;
somr1,somr2,r1m,r2m,fy,delta:extended;
nj,k,tu:integer;
a:array[1..2,1..2] of extended;
yex,tex,f0,f1:vec;
test,rech:boolean;
procedure concentration(d,m,yx,tx:extended;var f:extended);
const
```

(*****DONNEES EXPERIMENTALES*****)

```
nj=201; k=-4;
WRITE(ni);READLN(ni);
WRITE(r);READLN(r);
WRITE(tho);READLN(tho);
WRITE(vt);READLN(vt);
WRITE(v1);READLN(v1);
WRITE(vs);READLN(vs);
WRITE(yto);READLN(yto);
WRITE(xo);READLN(xo);
```

var

```
tt,dp,dt,b1,b2,b3,b4,b5,b6,b7,b8 : extended;
yt: array[1..280] of extended;
x: array[1..20,1..202] of extended;
i,j : integer;
```

begin

```
dp:= d/exp(k);
dt:=1/(nj-1);
b1:=dt*(tho*dp/sqr(r));
b2:=sqr(ni-1);
b5:=k*r*(ni-1)/(2*xo);
b8:=-3*r*(ni-1)*((vt+vs)/(v1)-1)*b1;
j:=1; for i:=1 to ni-1 do
begin
yt[j]:=yto;
x[i,j]:=1.00;
end;
x[ni,j]:=yt[j]/m;
writeln ('***** deuxieme partie *****');
writeln;
j:=1;tt:=0;
while tt<tx do
begin
x[1,j+1]:=x[1,j]+(2/3)*b1*b2*exp(k*x[1,j])*(x[3,j]-x[2,j]);
for i:=2 to ni-1 do
begin
b4:=b2*(i-2)/(i-1);
b3:= b2*(i)/(i-1);
```

```

b6:=b3+b5;
b7:= b4-b5;
x[i,j+1]:=x[i,j]+b1*exp(k*x[i,j])*(x[i+1,j]*b6+b7*x[i-1,j]-2*b2*x[i,j]);
end;
yt[j+1]:=yt[j]+b8*exp(k*x[ni,j])*(x[ni,j]-x[ni-1,j]);
x[ni,j+1]:=yt[j+1]/m;
f:=yt[j];
j:=j+1;
tt:=(j-1)*(tho/(nj-1));
writeln(' f =',f:1:6, ' tt =', tt:1:4);
end;
writeln(' pour t =',tx:1:4 , ' f =',f:1:6);
end;

```

(*****programme principal*****)

begin

(*****LECTURE DES VALEURS EXPERIMENTALES*****)

```

WRITE( Y experimentales);
READLN( Y experimentales);

```

e:=0; som:=0;

b[1]:=0;b[2]:=0;a[1,1]:=0;a[1,2]:=0;a[2,2]:=0;a[2,1]:=0;

WRITE(d0);READLN(d0);

WRITE(m0);READLN(m0);

for k:=2 to 9 do

begin

yx:=yex[k];tx:=tex[k];

concentration(d0,m0,yx,tx,fy);

f0[k]:=fy; writeln(' f0[',k,']=',f0[k]:1:2);

e:=e+abs(yex[k]-f0[k]);

som:=som+yex[k];

end;

e0:=e/8;

writeln(' e0 =',e0:1:5);

WRITE(d1);READLN(d1);

WRITE(m1);READLN(m1);

while E0 >0.052 do

begin

e:=0; som:=0;

for k:=2 to 9 do

begin

yx:=yex[k];

tx:=tex[k];

concentration(d1,m1,yx,tx,fy);

f1[k]:=fy;writeln(' f1[',k,'] =',f1[k]:1:2, ' yex=',yex[k]:1:4);

som:=som+yex[k];

e:=e+(yex[k]-f1[k]);

end;

e:=0; som:=0;

somr1:=0; somr2:=0;delta:=4;

test :=delta=0;k:=2;

repeat

if not test

then

begin

a[1,1]:= a[1,1]+sqr((f1[k]-f0[k])/(d1-d0));

a[1,2]:= a[1,2]+sqr(f1[k]-f0[k])/((d1-d0)*(m1-m0));

```

a[2,2]:= a[2,2]+sqr((f1[k]-f0[k])/(m1-m0));
b[1]:=b[1]+(yex[k]-f1[k])*((f1[k]-f0[k])/(d1-d0));
b[2]:=b[2]+(yex[k]-f1[k])*((f1[k]-f0[k])/(m1-m0));
delta:=a[1,1]*a[2,2]-sqr(a[1,2]);
if delta=0
then
goto 1;
r1:=(a[2,2]*b[1]-a[1,2]*b[2])/delta;
writeln(' r1=' ,r1:1:15);
r2:=(a[1,1]*b[2]-a[1,2]*b[1])/delta;
writeln(' r2= ',r2:1:15);
somr1:=somr1+r1;
somr2:=somr2+r2;
end
else
1: begin k:=k+1;end;
k:=k+1;
until k>=NL;
r1m:=abs(somr1/(NL-1));
r2m:=abs(somr2/(NL-1));
d0:=d1; m0:=m1;

d1:=d1+r1m;
m1:=m1+r2m;
writeln(' d1=' ,d1:1:8, ' m1=' , m1:1:8);
writeln(' r2m =',r2m:1:8,' r1m =',r1m:1:8,' e0=' ,e0:1:5);readln;
som:=0;e:=0;
      for k:=2 to NL do
      begin
      f0[k]:=f1[k];
      tx:=tex[k];
      yx:=yex[k];
      concentration(d1,m1,yx,tx,fy);
      f1[k]:=fy;
      som:=som+yex[k];
      e:=e+abs(yex[k]-f1[k]);
      end;
      e0:=e/(NL-1);
end;
writeln(' d1=' , d1:1:15,' m1=' ,m1:1:15,' e0 =',e0:1:4);
erreur:= e0/som;
writeln(' erreur=' ,erreur:1:5);
writeln(' donner le nom des fichiers'); read(nom1);
f1[1]:=0;yex[1]:=0;tex[1]:=0;
assign(fich1,nom1);
rewrite(fich1);
      for k:= 1 to NL do
      begin
writeln(fich1,tex[k]:1:5, ' ',yex[k]:1:5);
end;
close(fich1);
writeln(' fin de l''enregistrement');
readln;
write(' donner le nom du fichier'); read(nom2);
f1[1]:=0;yex[1]:=1;tex[1]:=0;
assign(fich2,nom2);
rewrite(fich2);
      for k:=1 to NL do
      begin
writeln(fich2,tex[k]:1:5,' ',f1[k]:1:5);

```

```
end;
close(fich1);
writeln(' fin de l''enregistrement');
readln;
write(' donner le nom du fichier'); read(nom2);
f1[1]:=0;yex[1]:=1;tex[1]:=0;
assign(fich2,nom2);
rewrite(fich2);
  for k:=1 to NL do
    begin
      writeln(fich2,tex[k]:1:5,' ',f1[k]:1:5);
    end;
close(fich2);
writeln(' fin de l''enregistrement');
readln;

end.
```

FIGURES DU CHAPITRE V

Y (mg/l)

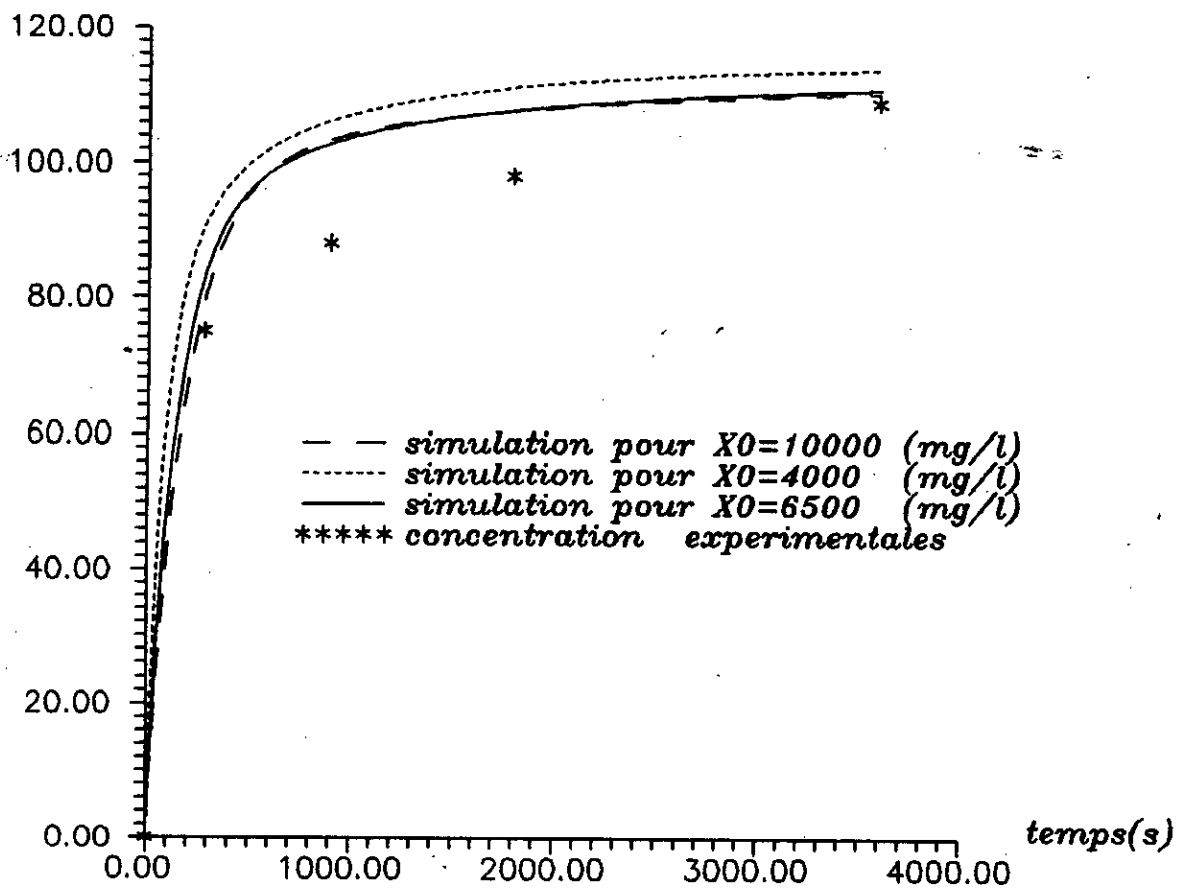


fig V-1 profil experimental et simules de concentration dans le solvant pour une temperature de 20°c avec plusieurs hypotheses sur la valeur de x_0 dans le cas de l'extraction de pyrethrines

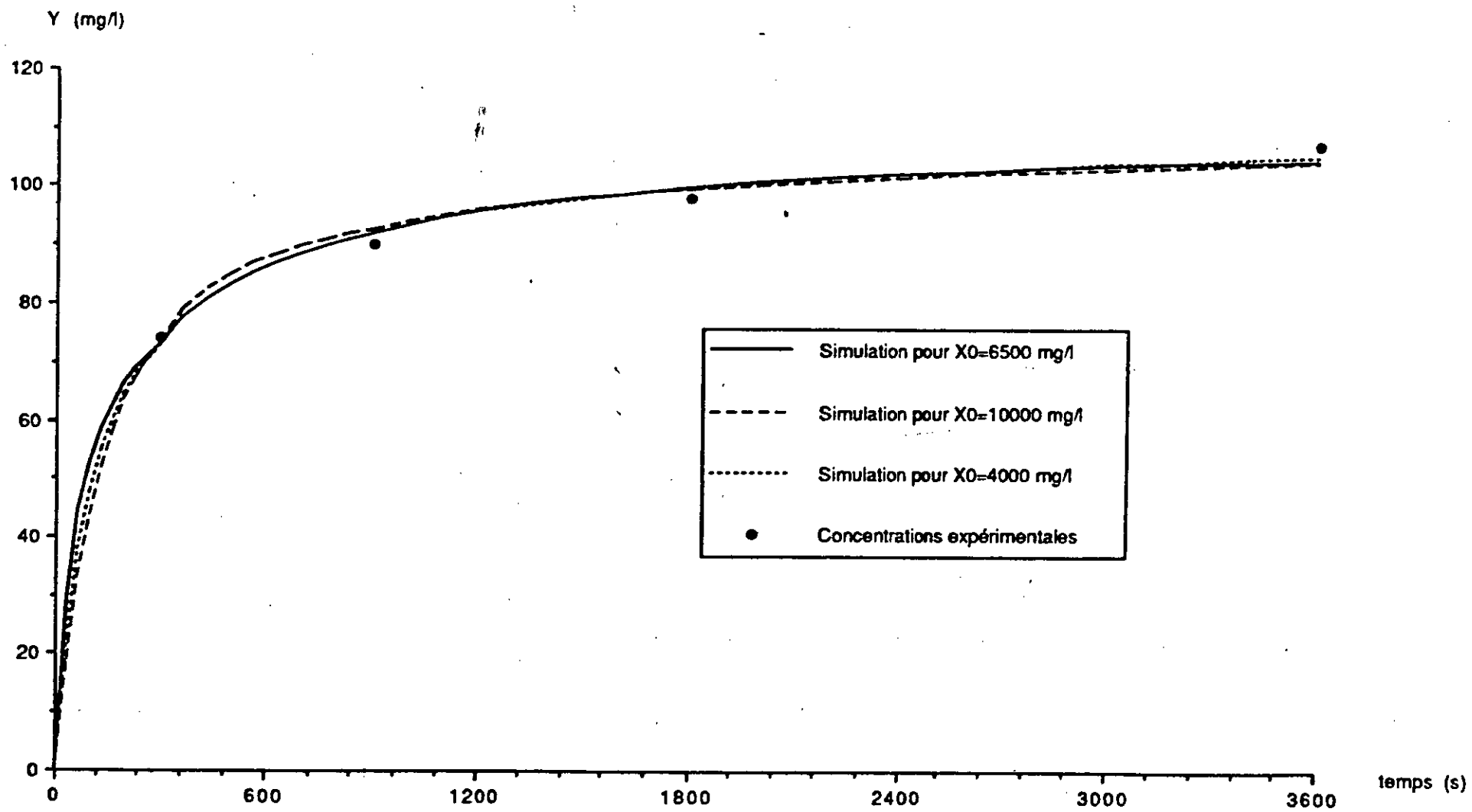


Figure V-2 : Profils expérimental et simulés de concentration dans le solvant pour une température de 20°C et plusieurs hypothèses sur la valeur de X_0 .

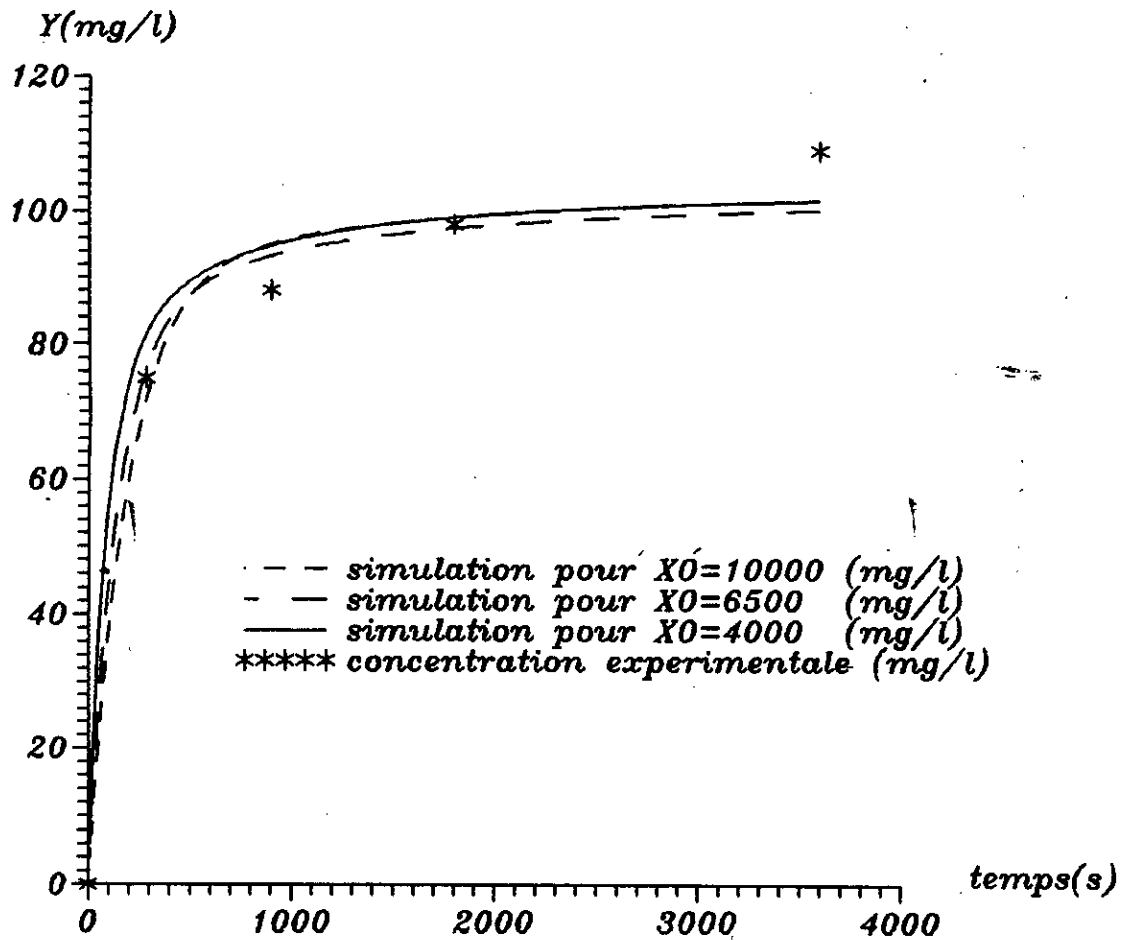


fig V-3: profils experimental et simules de concentration dans le solvant pour une temperature de 20°C dans le cas de l'extraction de pyrethrines.

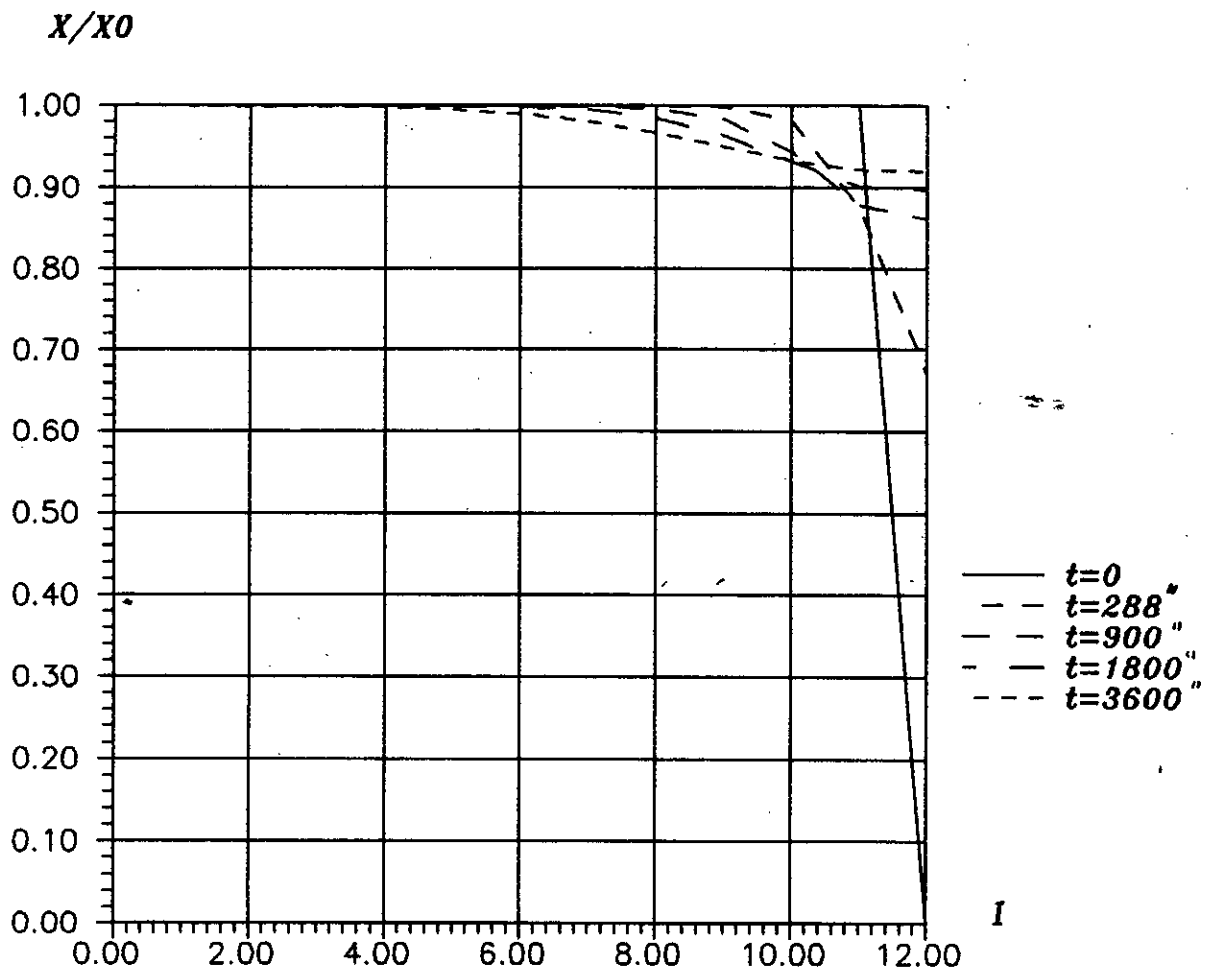


fig V-4-1 profil de concentration dans le solide a differents instants pour $x_0=10000$ (mg/l)

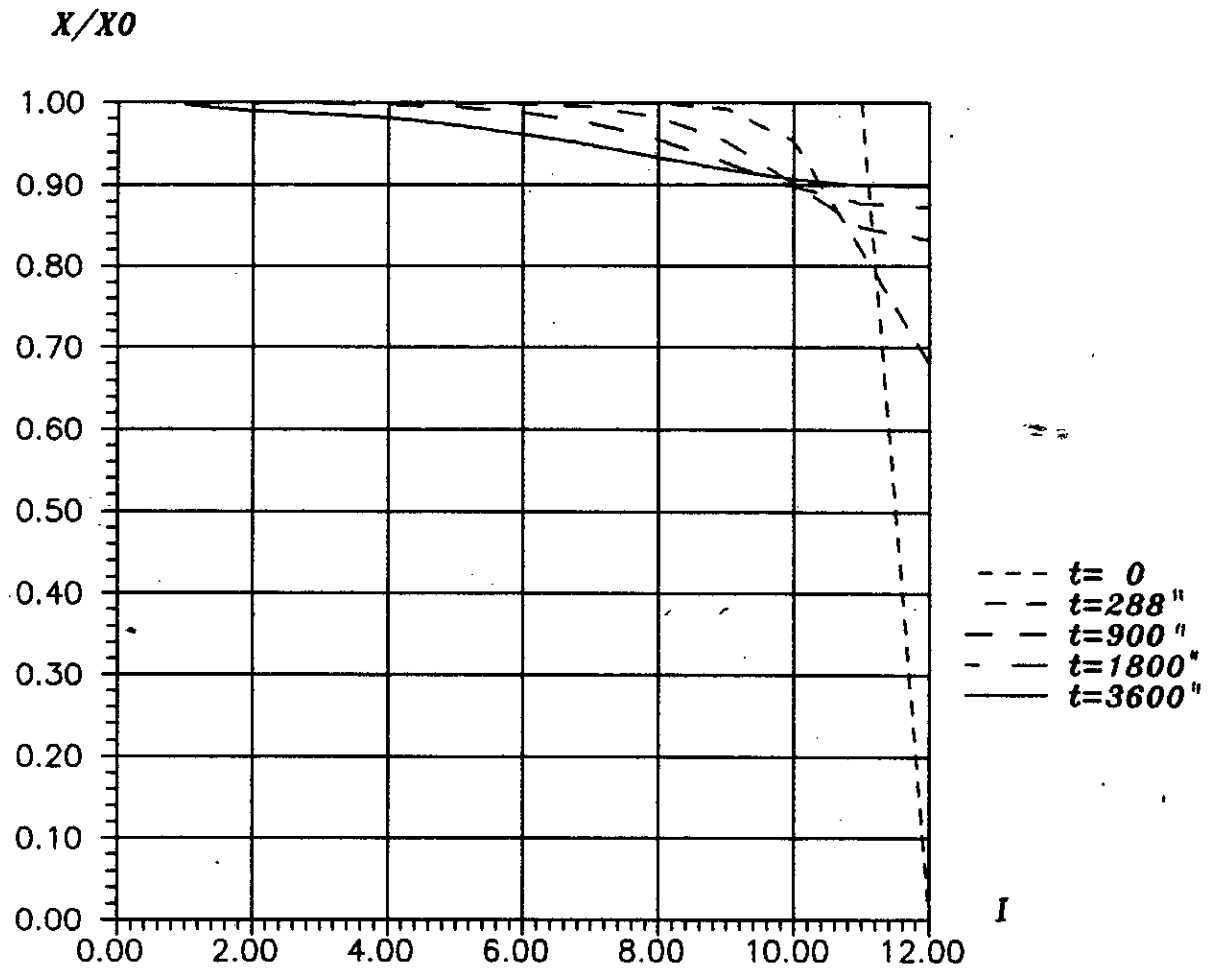


fig V-4-2 profil de concentration dans le solide a differents instants pour $x_0=6500$ (mg/l)

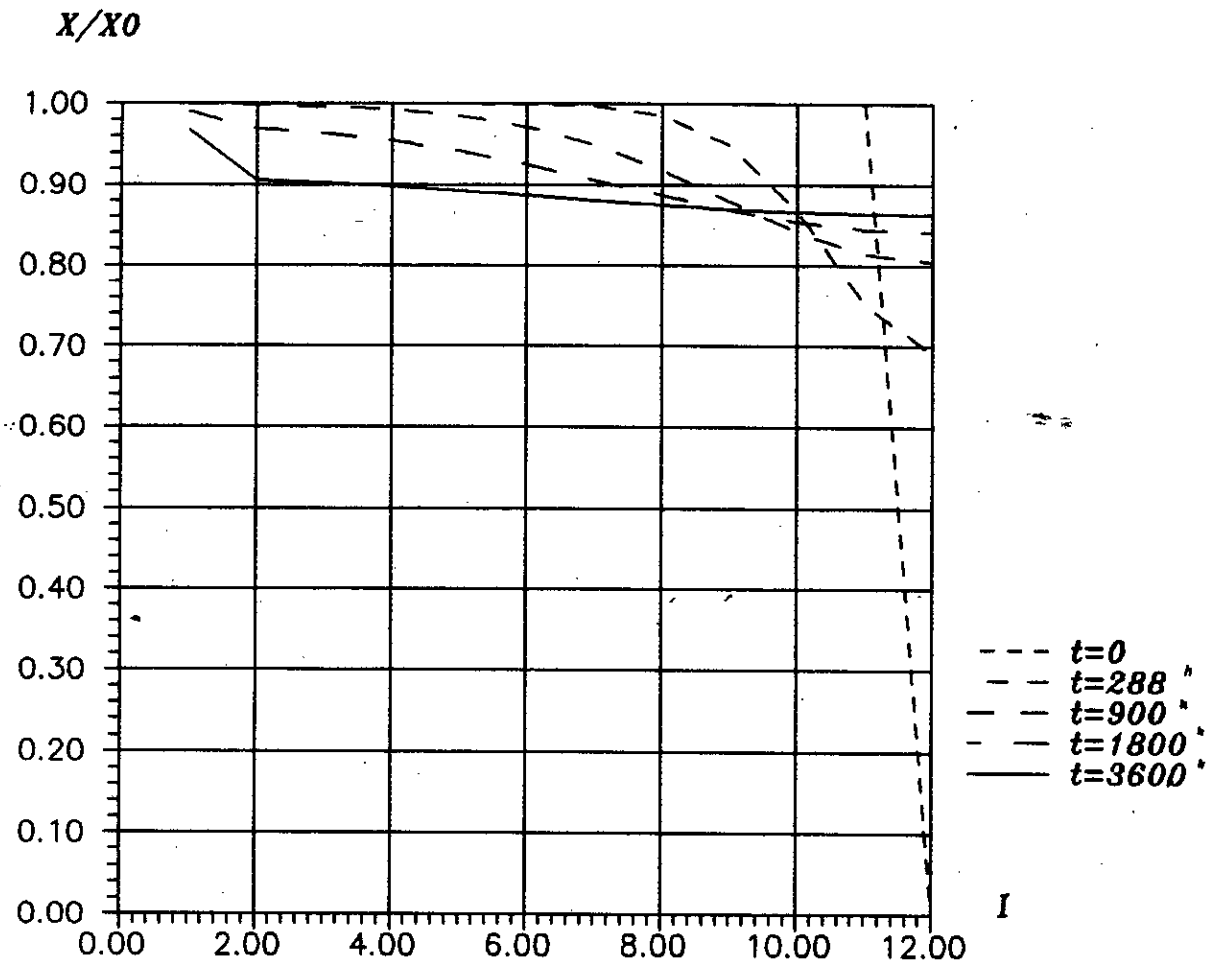


fig V-4-3 profil de concentration dans le solide a differents instants pour $x_0=4000$ (mg/l)

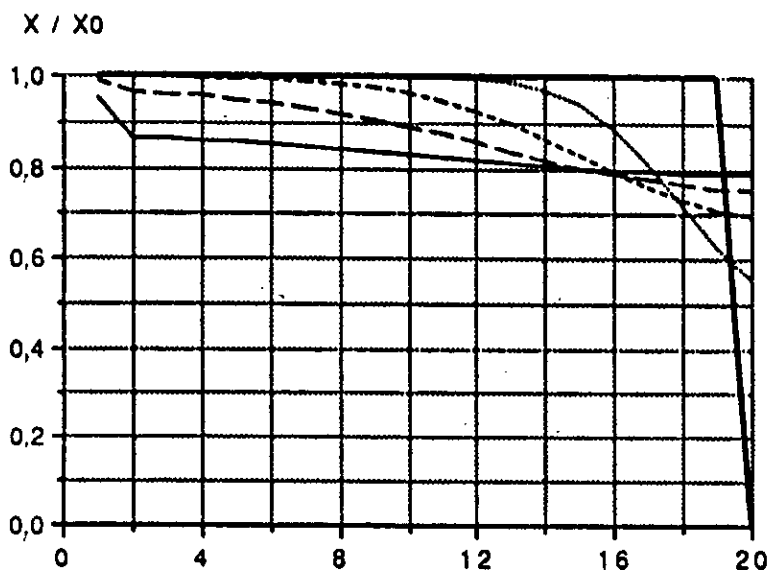
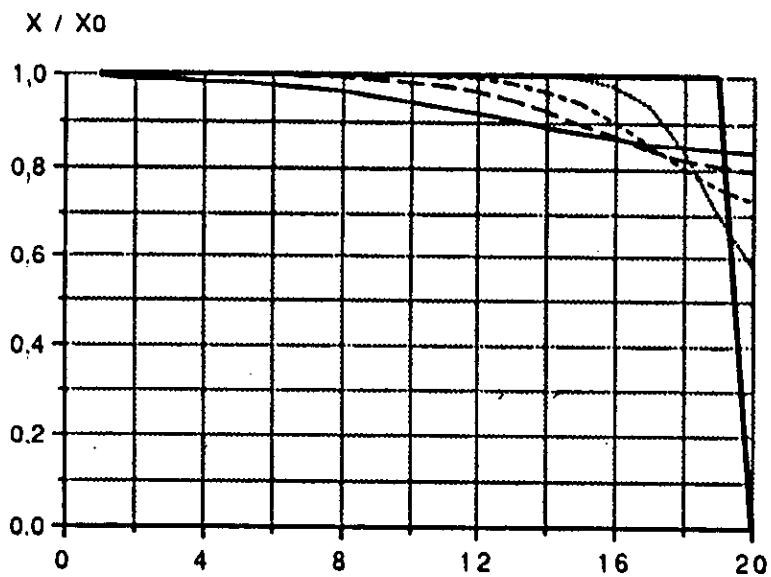
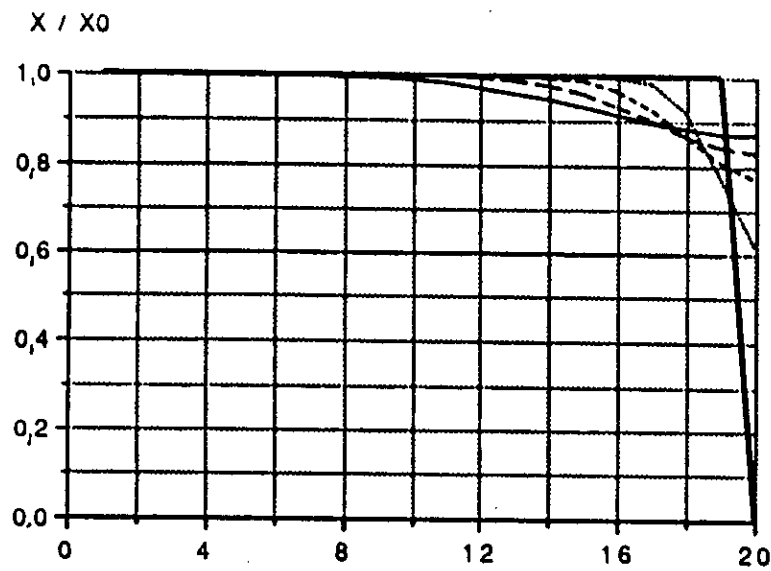


Figure V.5 : Simulation des profils de concentrations relatives dans le solide ($X_i(t)/X_0$) pour l'expérience à 20°C et plusieurs valeurs de X_0

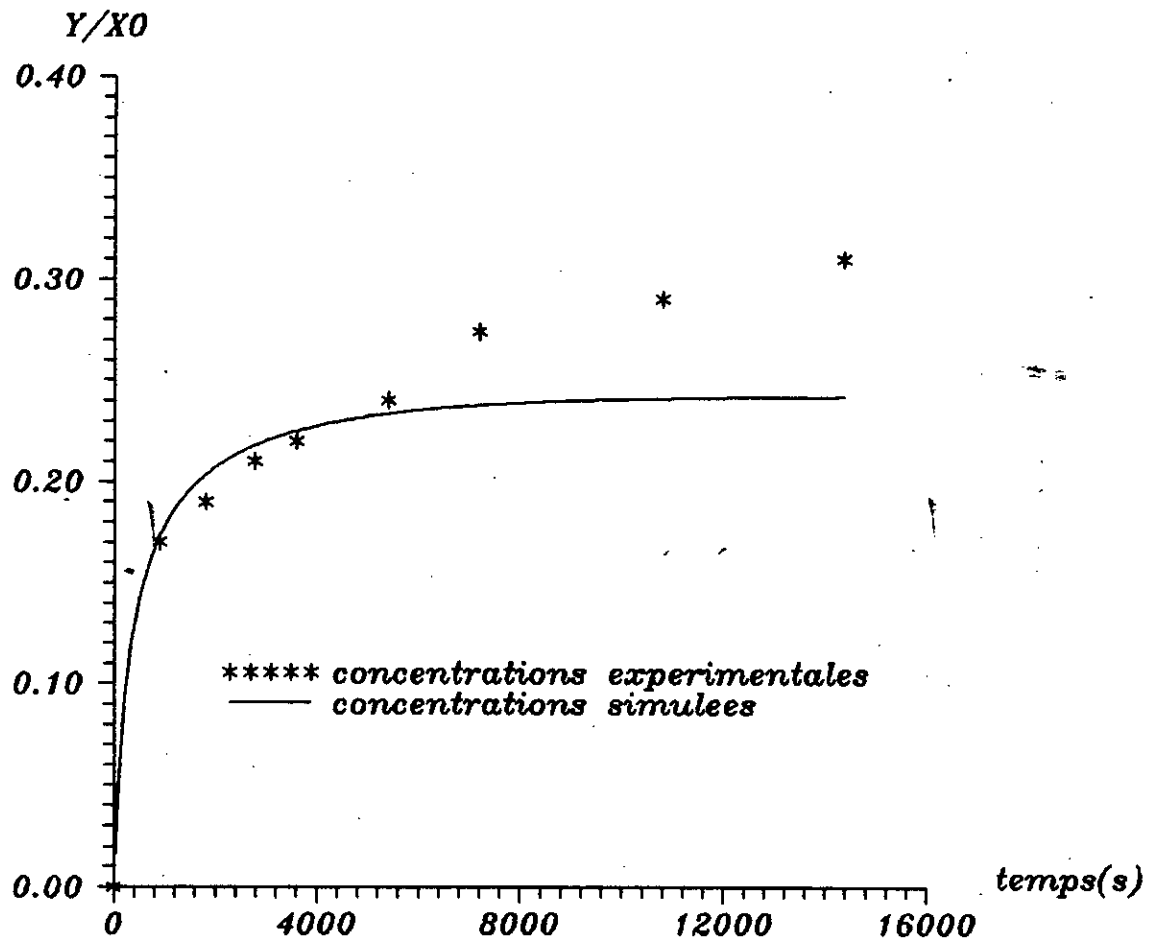


fig V-6a: Profils experimental et simule de concentration dans le solvant(modele 1) pour l'extraction des concretes de bois de cedre de L'Atlas.

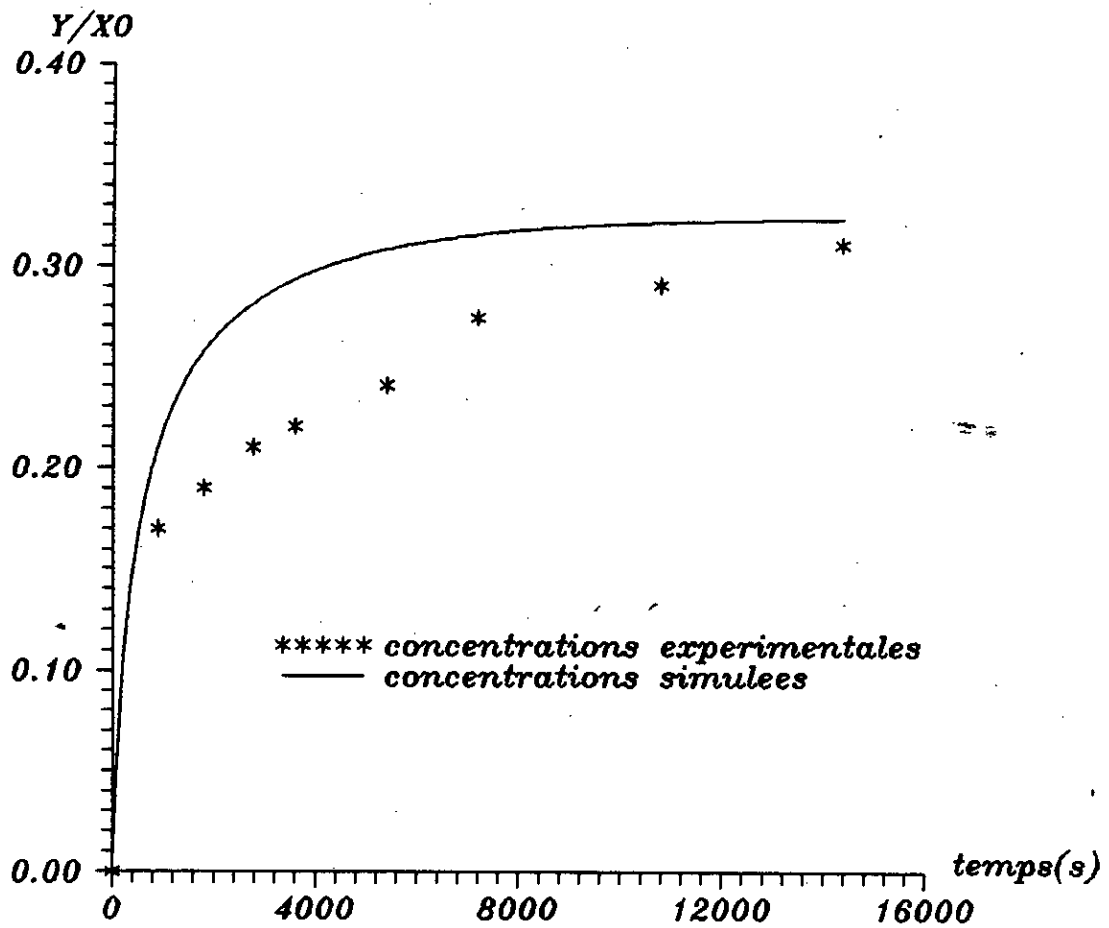


fig V-6b: Profils expérimental et simulé de concentration dans le solvant (modèle 1) pour l'extraction des concrètes de bois de cedre de L'Atlas.

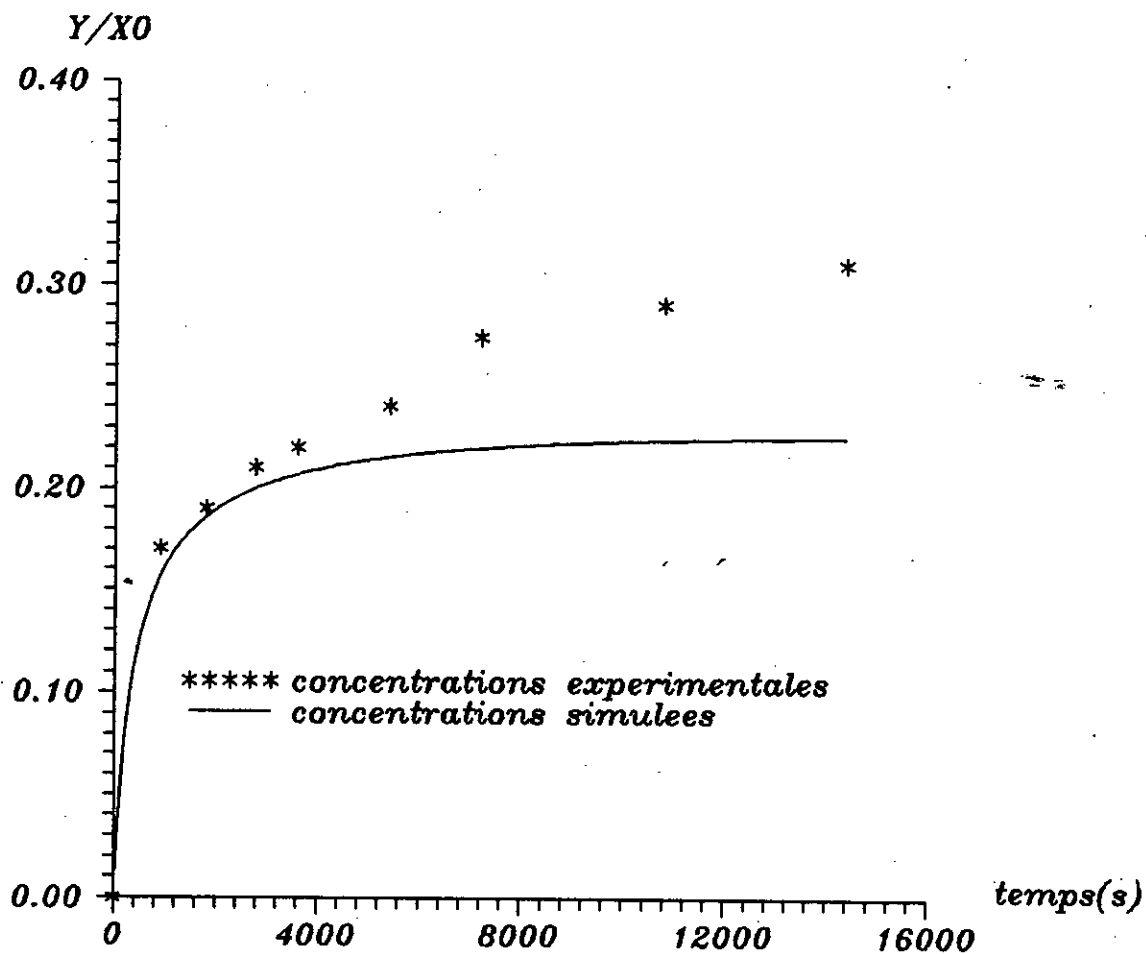


fig V-6c: Profils experimental et simule de concentration dans le solvant (modele 1) pour l'extraction des concretes de bois de cedre de L'Atlas.

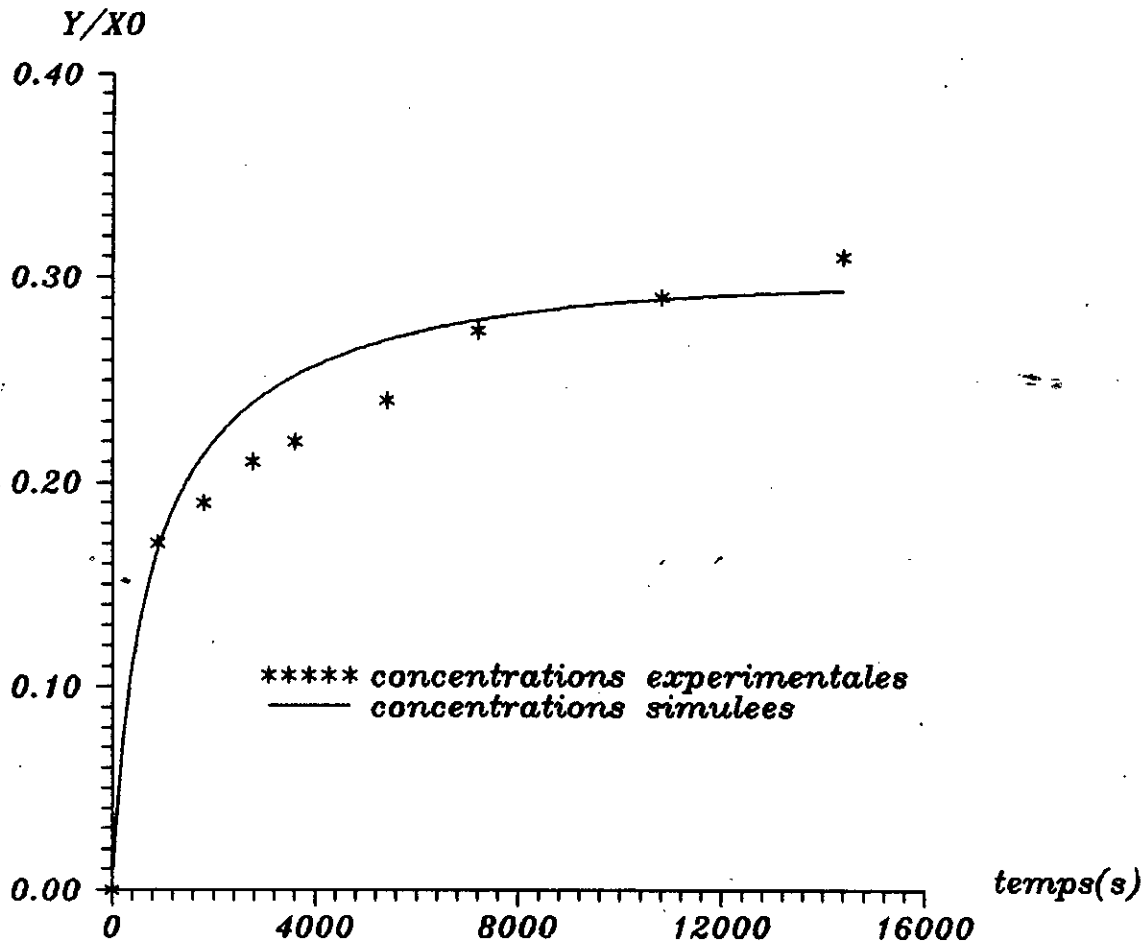


fig V-7a: Profils experimental et simule des concentrations dans le solvant (modele 2) pour l'extraction des concretes de bois de cedre de L'Atlas.

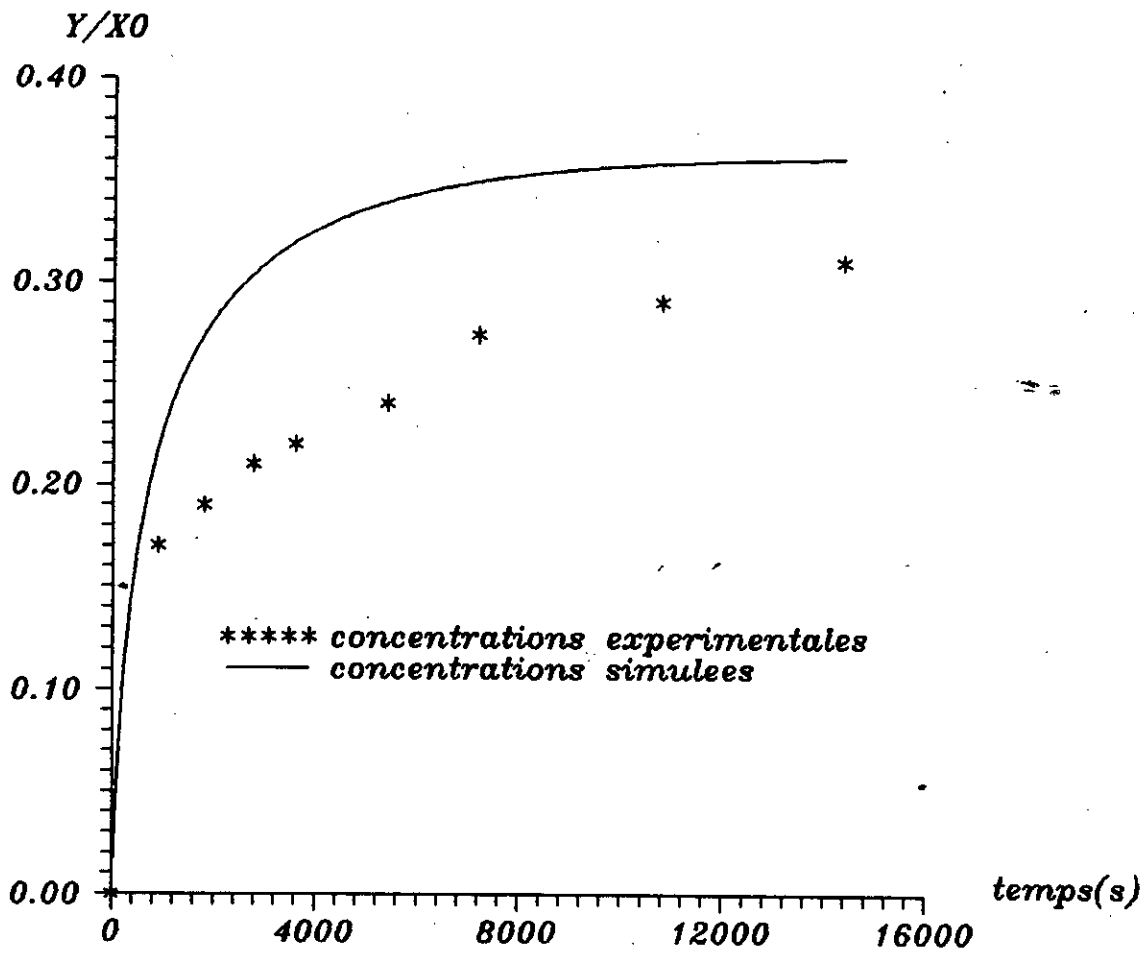


fig V-7b: Profils experimental et simule des concentrations dans le solvant (modele 2) pour l'extraction des concretes de bois de cedre de L'Atlas.

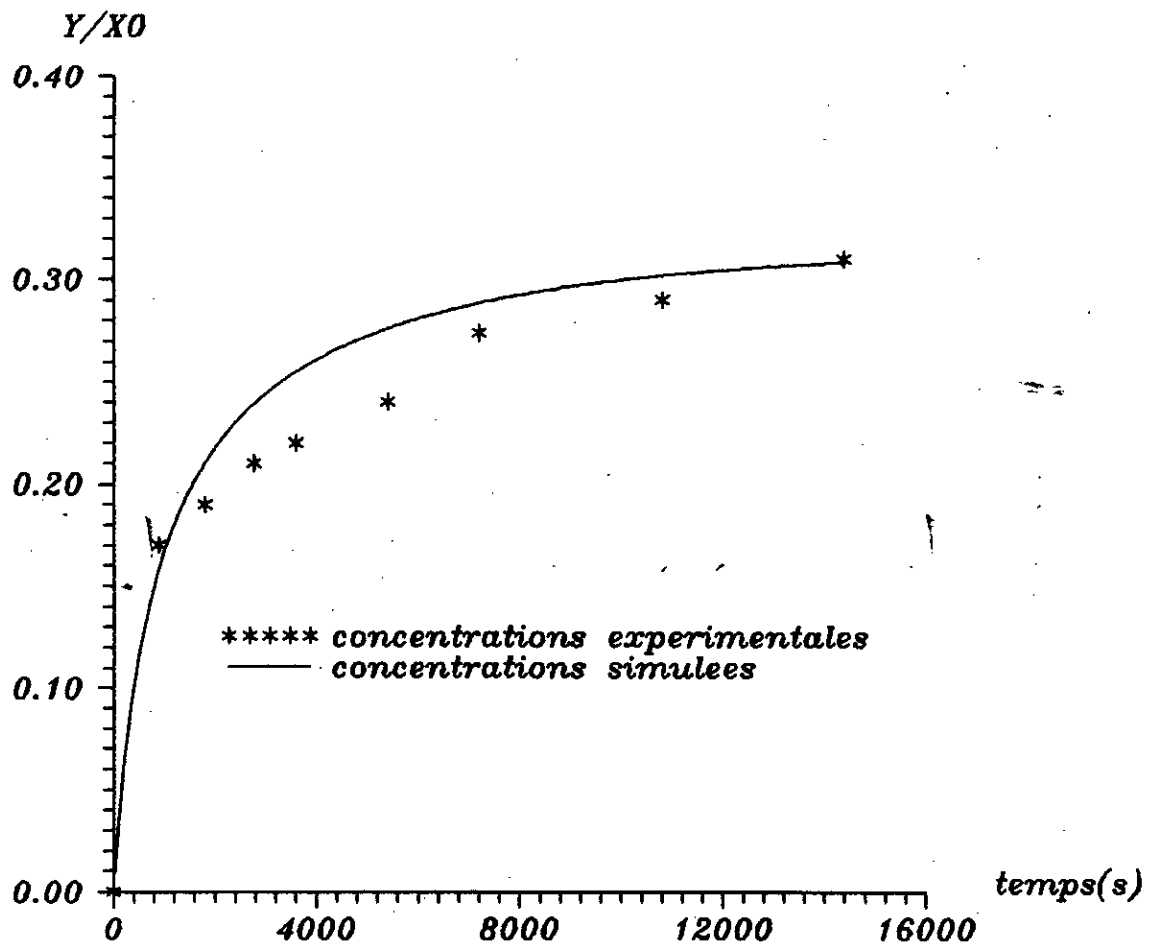


fig V-7c: Profils experimental et simule des concentrations dans le solvant (modele 2) pour l'extraction des concretes de bois de cedre de L'Atlas.

PROGRAMME

(***** PROJET DE FIN D' ETUDES*****)

(**RESOLUTION D'UNE EQUATION AUX DERIVEES PARTIELLES**)
(**DE TYPE PARABOLIQUE DECRIVANT LE PHENOMENE**)
(***** DE DIFFUSION*****)

PROGRAMME DE CONCENTRATION

uses crt;
{ \$i-,s- }

Var:

{ DONNEES EXPERIMENTALES }

WRITE(r); READLN(r);
WRITE(tho); READLN(tho);
WRITE(vt); READLN(vt);
WRITE(v1); READLN(v1);
WRITE(vs); READLN(vs);
WRITE(yto); READLN(yto);
WRITE(xo); READLN(xo);
NI=12; NJ=201;

dt,fo,a1,d,m,a2,a3,a4,a5,a6,a7:extended;
yt,t:array [1..220] of extended;
x:array[1..20,1..220] of extended;
i,j:integer;
fich:text;
nom:string[20];
(*****programme principal*****)

begin

clrscr.

writeln;
writeln('ce programme vous donne les concentrations X,YT');
writeln;
 WRITE(d); READLN(d);
 WRITE(m); READLN(m);
fo:=d*tho/sqr(r);
dt:=1/(nj-1);
a6:=fo*dt*(ni-1);
a7:=a6*(ni-1);
a1:=1-2*a7;
a4:=(2/3)*a7;
a5:=-3*a6*((vt+vs)/(v1)-1);
 j:=1;
 for i:=1 to ni-1 do
 begin
 yt[j]:=yto;
 x[i,j]:=1;
 end;
 x[ni,j]:=yt[j]/m;
writeln(' ***** 2eme partie *****');
writeln;
for j:=1 to nj do
begin

```

t[j]:=(j-1)*(tho/(nj-1));
x[1,j+1]:=x[1,j]+a4*(x[3,j]-x[2,j]);

    for i:=2 to ni-1 do
    begin
    a2:=a7*i/(i-1);
    a3:=a7*(i-2)/(i-1);
    x[i,j+1]:=a1*x[i,j]+a2*x[i+1,j]+a3*x[i-1,j];
    end;
    a3:=a7*(ni-3)/(ni-2);
    yt[j+1]:=yt[j]+a5*(x[ni,j]-x[ni-1,j]);
    x[ni,j+1]:=yt[j+1]/m;
end;

```

```

for j:=1 to nj do
begin
writeln('  j =',j);writeln;
writeln('  yt*xo=',yt[j]*xo:1:8,'  temps =',t[j]:1:8);

```

```

    for i:=1 to ni do
    begin
    writeln('  i =',i,'  x =',x[i,j]:1:8);
    readln;
    end;
end;

```

```

writeln('donner le nom du fichier');
readln(nom);
assign(fich,nom);
rewrite(fich);
    for j:=1 to nj do
    writeln(fich,t[j]:1:5,' ',yt[j]*xo:1:5);
j:=201;
for i:=1 to ni do
writeln(fich,i,' ',x[i,j]:1:5);
close(fich);
writeln(' fin de l''enregistrement');readln;

```

```

end.

```

(***** PROGRAMME DE REAJUSTEMENT*****)

```
      uses crt;
      { $i-,s-}
      label 1;
type
  vec=array[1..100] of real;
var
  b:vec;
  g,fich1,fich2:text;
  nom1,nom2:string[20];
  yx,tx,r1,r2,e,e0,d0,e1,d1,m0,m1,som,somr1: real;
  somr2,r1m,r2m,fy,delta,erreur:real;
  nj,k,tu:integer;
  a:array[1..2,1..2] of real;
  yex,tex,f0,f1:vec;
  test,rech:boolean;

      procedure concentration(d,m,yx,tx:real; var f:real);
      var { DONNEES EXPERIMENTAUX }
          WRITE(tho)READLN(tho);
          WRITE(r);READLN(r);
          WRITE(vt);READLN(vt);
          WRITE(v1)8;READLN(v1);
          WRITE(vs);READLN(vs);
          WRITE(yto);READLN(yto);
          WRITE(xo);READLN(xo);
          nj=20;

          dt,fo,a1,t,a2,a3,a4,a5,a6,a7:Real;
          x:array[1..20,1..202] of real;
          yt:array[1..202] of real;
          ni,i,j,k:integer;

      begin
          ni:=12;
          fo:=d*tho/sqr(r);
          dt:=1/(nj-1);
          a6:=fo*dt*(ni-1);
          a7:=a6*(ni-1);
          a1:=1-2*a7;
          a4:=(2/3)*a7;
          a5:=-3*a6*((vt+vs)/(v1)-1);
          j:=1;

      for i:=1 to ni-1 do
      begin
          yt[j]:=yto;
          x[i,j]:=1.00;
          end;
          x[ni,j]:=yt[j]/m;

          writeln(' ***** 2eme partie *****');
          writeln;
          j:=1;t:=0;
```

```

while t<tx do
begin
x[1,j+1]:=x[1,j]+a4*(x[3,j]-x[2,j]);

  for i:=2 to ni-2 do
  begin
  a2:=a7*i/(i-1);
  a3:=a7*(i-2)/(i-1) ;
  x[i,j+1]:=a1*x[i,j]+a2*x[i+1,j]+a3*x[i-1,j];
  end;
a3:=a7*(ni-3)/(ni-2); a2:=a7*(ni-1)/(ni-2);
x[ni-1,j+1]:=a1*x[ni-1,j]+a2*x[ni,j]+a3*x[ni-2,j];
yt[j+1]:=yt[j]+a5*(x[ni,j]-x[ni-1,j]);
x[ni,j+1]:=yt[j+1]/m;
f:=yt[j]*xo;
j:=j+1;
t:=(j-1)*(tho/(nj-1));
writeln(' f =',f:1:4,' t =',t:1:4);
end;
writeln(' pour t=',t:1:4,' ,f =',f:1:4);
end;

```

(*****programme principal*****)

```
begin
```

```
{ ***** LECTURE DES VALEURS EXPERIMENTALES***** }
```

```
WRITELN( Y experimentaux );
READLN(Y experimentaux);
```

```
e:=0; som:=0;
```

```
b[1]:=0;b[2]:=0;a[1,1]:=0;a[1,2]:=0;a[2,2]:=0;a[2,1]:=0;
```

```
WRITE(d0);READLN(d0);
```

```
WRITE(m0);READLN(m0);
```

```
for k:=2 to 5 do
```

```
begin
```

```
yx:=yex[k];tx:=tex[k];
```

```
concentration(d0,m0,yx,tx,fy);
```

```
f0[k]:=fy; writeln(' f0[',k,'] =',f0[k]:1:5);
```

```
e:=e+abs(yex[k]-f0[k]);
```

```
som:=som+yex[k];
```

```
end;
```

```
E0:=e/4;
```

```
writeln(' E0 =',e0:1:5);
```

```
WRITE(d1);READLN(d1);
```

```
WRITE(m1);READLN(m1);
```

```
while E0 >epsi do
```

```
begin
```

```
e:=0; som:=0;
```

```
for k:=2 to 5 do
```

```
begin
```

```
yx:=yex[k];
```

```
tx:=tex[k];
```

```
concentration(d1,m1,yx,tx,fy);
```

```
f1[k]:=fy;writeln(' f1[',k,'] =',f1[k]:1:8,' yex=',yex[k]:1:4);
```

```
som:=som+yex[k];
```

```
e:=e+abs(yex[k]-f1[k]);
```

```
end;
```



```

e:=0; som:=0;
somr1:=0; somr2:=0; delta:=4;
test :=delta=0;k:=2;
  repeat
if not test
then
begin
a[1,1]:= a[1,1]+sqr((f1[k]-f0[k])/(d1-d0));
a[1,2]:= a[1,2]+sqr(f1[k]-f0[k])/((d1-d0)*(m1-m0));
a[2,2]:= a[2,2]+sqr((f1[k]-f0[k])/(m1-m0));
b[1]:=b[1]+(yex[k]-f1[k])*((f1[k]-f0[k])/(d1-d0));
b[2]:=b[2]+(yex[k]-f1[k])*((f1[k]-f0[k])/(m1-m0));
delta:=a[1,1]*a[2,2]-sqr(a[1,2]);
if delta=0 then
  goto 1;
r1:=(a[2,2]*b[1]-a[1,2]*b[2])/delta;
writeln(' r1= ',r1:1:15);
r2:=(a[1,1]*b[2]-a[1,2]*b[1])/delta;
writeln(' r2= ',r2:1:15);readln;
somr1:=somr1+(r1);
somr2:=somr2+(r2);
end
else
1: begin
  k:=k+1;
  end;
k:=k+1;
until k>=5;
r1m:=somr1/4; writeln(' r1m=', r1m:1:8);
r2m:=(somr2/4); writeln(' r2m =',r2m:1:8);
d0:=d1; m0:=m1;
d1:=d1+r1m;
m1:=m1+r2m;writeln('d1=',d1:1:10);writeln('m1=',m1:1:4);
writeln(' e0 =',e0:1:5);
readln;
som:=0;e:=0;
      for k:=2 to 5 do
      begin
f0[k]:=f1[k];
tx:=tex[k];
yx:=yex[k];
concentration(d1,m1,yx,tx,fy);
f1[k]:=fy;
som:=som+yex[k];
e:=e+abs(yex[k]-f1[k]);
end;
e0:=e/4;
end;
writeln(' d1=', d1:1:15,' m1=',m1:1:15);
Erreur:=e0/som;
writeln(' Erreur =',erreur:1:6);readln;
writeln(' donner le nom des fichiers');read(nom1);
f1[1]:=0;yex[1]:=0;tex[1]:=0;
assign(fich1,nom1);
rewrite(fich1);
assign(g,'resu.dat');
rewrite(g);
      for k:= 1 to 5 do
      begin

```

```
        writeln(fich1,tex[k]:1:5, ' ',yex[k]:1:5);
    end;
close(fich1);
writeln(' fin de l''enregistrement');readln;
writeln(' donner le nom du fichier'); read(nom2);
f1[1]:=0;yex[1]:=1;tex[1]:=0;
assign(fich2,nom2);
rewrite(fich2);
    for k:=1 to 5 do
        begin
            writeln(fich2,tex[k]:1:5,' ',f1[k]:1:5);
        end;
    close(fich2);
    writeln(' fin de l''enregistrement');
    readln;
end.
```

(*****PROGRAMME DE REAJUSTEMENT AVEC 'D' VARIABLE*****)

```
uses crt;
{ $i-,s- }
label 1;
```

type

```
vec=array[1..100] of extended;
```

var

```
b:vec;
fich1,fich2:text;
nom1,nom2:string[20];
yx,tx,r1,r2,e,e0,d0,e1,d1,m0,m1,som,erreur:extended;
somr1,somr2,r1m,r2m,fy,delta:extended;
nj,k,tu:integer;
a:array[1..2,1..2] of extended;
yex,tex,f0,f1:vec;
test,rech:boolean;
procedure concentration(d,m,yx,tx:extended; var f:extended);
```

VAR

(*****DONNEES EXPERIMENTALES*****)

```
nj=201; k=-4;
WRITE(ni); READLN(ni);
WRITE(r); READLN(r);
WRITE(tho); READLN(tho);
WRITE(vt); READLN(vt);
WRITE(v1); READLN(v1);
WRITE(vs); READLN(vs);
WRITE(yto); READLN(yto);
WRITE(xo); READLN(xo);
```

```
tt,dp,dt,b1,b2,b3,b4,b5,b6,b7,b8 : extended;
yt: array[1..280] of extended;
x: array[1..20,1..202] of extended;
i,j : integer;
```

begin

```
dp:= d/exp(k);
dt:=1/(nj-1);
b1:=dt*(tho*dp/sqr(r));
b2:=sqr(ni-1);
b5:=k*r*(ni-1)/(2*xo);
b8:=-3*r*(ni-1)*((vt+vs)/(v1)-1)*b1;
  j:=1; for i:=1 to ni-1 do
    begin
      yt[j]:=yto;
      x[i,j]:=1.00;
    end;
    x[ni,j]:=yt[j]/m;
  writeln ('***** deuxieme partie *****');
  writeln;
  j:=1;tt:=0;
  while tt<tx do
    begin
      x[1,j+1]:=x[1,j]+(2/3)*b1*b2*exp(k*x[1,j])*(x[3,j]-x[2,j]);
    for i:=2 to ni-1 do
      begin
        b4:=b2*(i-2)/(i-1);
        b3:= b2*(i)/(i-1);
```

```

b6:=b3+b5;
b7:= b4-b5;
x[i,j+1]:=x[i,j]+b1*exp(k*x[i,j])*(x[i+1,j]*b6+b7*x[i-1,j]-2*b2*x[i,j]);
end;
yt[j+1]:=yt[j]+b8*exp(k*x[ni,j])*(x[ni,j]-x[ni-1,j]);
x[ni,j+1]:=yt[j+1]/m;
f:=yt[j];
j:=j+1;
tt:=(j-1)*(tho/(nj-1));
writeln(' f =',f:1:6, ' tt =', tt:1:4);
end;
writeln(' pour t =',tx:1:4 , ' f =',f:1:6);
end;

(*****programme principal*****)
begin
(*****LECTURE DES VALEURS EXPERIMENTALES*****)

WRITE( Y experimentales);
READLN( Y experimentales);

e:=0; som:=0;
b[1]:=0; b[2]:=0; a[1,1]:=0; a[1,2]:=0; a[2,2]:=0; a[2,1]:=0;
WRITE(d0); READLN(d0);
WRITE(m0); READLN(m0);
for k:=2 to 9 do
begin
yx:=yex[k]; tx:=tex[k];
concentration(d0,m0,yx,tx,fy);
f0[k]:=fy; writeln(' f0',k,' ] =', f0[k]:1:2);
e:=e+abs(yex[k]-f0[k]);
som:=som+yex[k];
end;
e0:=e/8;
writeln(' e0 =',e0:1:5);
WRITE(d1); READLN(d1);
WRITE(m1); READLN(m1);
while E0 > 0.052 do
begin
e:=0; som:=0;
for k:=2 to 9 do
begin
yx:=yex[k];
tx:=tex[k];
concentration(d1,m1,yx,tx,fy);
f1[k]:=fy; writeln(' f1',k,' ] =', f1[k]:1:2, ' yex =', yex[k]:1:4);
som:=som+yex[k];
e:=e+(yex[k]-f1[k]);
end;

e:=0; som:=0;
somr1:=0; somr2:=0; delta:=4;
test :=delta=0; k:=2;
repeat
if not test
then
begin
a[1,1]:= a[1,1]+sqr((f1[k]-f0[k])/(d1-d0));
a[1,2]:= a[1,2]+sqr(f1[k]-f0[k])/((d1-d0)*(m1-m0));

```

```

a[2,2]:= a[2,2]+sqr((f1[k]-f0[k])/(m1-m0));
b[1]:=b[1]+(yex[k]-f1[k])*((f1[k]-f0[k])/(d1-d0));
b[2]:=b[2]+(yex[k]-f1[k])*((f1[k]-f0[k])/(m1-m0));
delta:=a[1,1]*a[2,2]-sqr(a[1,2]);
if delta=0
then
goto 1;
r1:=(a[2,2]*b[1]-a[1,2]*b[2])/delta;
writeln(' r1=' ,r1:1:15);
r2:=(a[1,1]*b[2]-a[1,2]*b[1])/delta;
writeln(' r2= ',r2:1:15);
somr1:=somr1+r1;
somr2:=somr2+r2;
end
else
1: begin k:=k+1;end;
k:=k+1;
until k>=NL;
r1m:=abs(somr1/(NL-1));
r2m:=abs(somr2/(NL-1));
d0:=d1; m0:=m1;

d1:=d1+r1m;
m1:=m1+r2m;
writeln(' d1=' ,d1:1:8, ' m1=' , m1:1:8);
writeln(' r2m =',r2m:1:8,' r1m =',r1m:1:8,' e0=' ,e0:1:5);readln;
som:=0;e:=0;
for k:=2 to NL do
begin
f0[k]:=f1[k];
tx:=tex[k];
yx:=yex[k];
concentration(d1,m1,yx,tx,fy);
f1[k]:=fy;
som:=som+yex[k];
e:=e+abs(yex[k]-f1[k]);
end;
e0:=e/(NL-1);
end;
writeln(' d1=' , d1:1:15,' m1=' ,m1:1:15,' e0 =',e0:1:4);
erreur:= e0/som;
writeln(' erreur=' ,erreur:1:5);
writeln(' donner le nom des fichiers'); read(nom1);
f1[1]:=0;yex[1]:=0;tex[1]:=0;
assign(fich1,nom1);
rewrite(fich1);
for k:= 1 to NL do
begin
writeln(fich1,tex[k]:1:5, ' ',yex[k]:1:5);
end;
close(fich1);
writeln(' fin de l''enregistrement');
readln;
write(' donner le nom du fichier'); read(nom2);
f1[1]:=0;yex[1]:=1;tex[1]:=0;
assign(fich2,nom2);
rewrite(fich2);
for k:=1 to NL do
begin
writeln(fich2,tex[k]:1:5,' ',f1[k]:1:5);

```

```
end;
close(fich1);
writeln(' fin de l''enregistrement');
readln;
write(' donner le nom du fichier'); read(nom2);
f1[1]:=0;yex[1]:=1;tex[1]:=0;
assign(fich2,nom2);
rewrite(fich2);
  for k:=1 to NL do
    begin
      writeln(fich2,tex[k]:1:5,' ',f1[k]:1:5);
    end;
  close(fich2);
  writeln(' fin de l''enregistrement');
  readln;

end.
```