

1/96

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Département : Génie chimique

المركز الوطني للمصادر المكتبية
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de Fin d'Etudes

SUJET

Simulation d'un procédé
d'extraction
solide-liquide
en lit fixe

Proposé par :

M^{me} R. DERRICHE

Etudié par :

AMER-OUALI Sadek
MANSOURI Talal

Dirigé par :

M^{me} R. DERRICHE

Promotion
1995 - 1996

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail:

A mon père à qui je souhaite une longue vie

A ma mère qui m'a soutenu et encouragé dans mes plus durs moments de travail, celle que j'aime le plus au monde, qu'elle trouve ici l'expression de ma tendre affection.

A mes frères Rachid, Hamid, Hocine

et à toi chère soeur Zhor

A mon collègue Talal

A tout lecteur de ce mémoire

A tous ceux qui me sont chers

Sadek



Dédicaces

A la mémoire de mes grands parents

A mes chers parents, à qui je dois beaucoup

A tous mes oncles en particulier Mohamed El Hadi

A mes frères Abderrahmane, Omar et Ali que j'adore

A toutes mes soeurs, en particulier la petite Djamila

A toute la famille Mansouri

A mon cousin

A tous mes amis, en particulier Rachid et Salah-Eddine

A mon collègue Sadek

Je dédie ce modeste

Talal



Remerciements

A notre encadreur *M^{me} R. DERRICHE*, chargé de cours à l'E.N.P qui, par ses directives claires et précises a été d'un apport considérable à notre égard tout le long de ce projet. On est toujours heureux et nous le resterons de l'avoir pour dirigeant. Il est gratifiant et plaisant de travailler avec elle. On tient à lui présenter nos sincères remerciements tout en lui manifestant notre entière gratitude.

Nous remercions aussi:

M. E.H. Benyoncef, chargé de cours à l'E.N.P. Nous sommes très honorés que vous acceptiez la présidence du jury de soutenance de ce travail.

M^{lle} Chemini, chargée de cours à l'E.N.P. Nous sommes très honorés d'avoir parmi le jury un docteur spécialisé dans le domaine, qu'elle soit assurée de l'expression de notre profonde considération.

M. Hedad, chargé de cours à l'E.N.P (Dpt: Génie industriel), nous fait l'honneur de participer au jury de soutenance, qu'il trouve ici l'expression de notre vive reconnaissance.

M. Ben-Idir, chargé de cours à l'E.N.P, vous acceptez de juger et commenter ce travail qu'il nous soit permis de vous remercier vivement.

A toutes celles et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin, conseillés et orientés.

Nous ne terminons pas sans nous adresser à *MM. Djerraya Farouk, Nasri Rachid et Benaïssa* qui ont su déployer les moyens nécessaires qui nous ont été indispensables à la rédaction de ce projet.

Qu'ils en soient sincèrement remerciés.

ملخص

إن دراستنا هذه تهدف إلى تمثيل ظاهرة الاستخلاص من جسم صلب بواسطة مائع، هذا الاستخلاص يكون بسيلاان المائع باستمرار عبر طبقة ثابتة من جسم صلب متجانس. الجسم الصلب الذي تناولناه هو نجارة الخشب والمائع هو مذيّب قابل للتبخّر.

المعادلة المتحصّل عليها هي معادلة ذات مشتقات جزئية تم حلّها بواسطة طريقة رانج-كوتا. المقارنة التي تجرى بين النتائج النظرية والنتائج التجريبية أمكنت من الحصول على الخصائص المثلى للتجربة.

RESUME

Notre travail concerne la modélisation de l'extraction solide-liquide en lit fixe. Le solide concerné est le bois de cèdre de l'Atlas et le liquide un solvant volatil.

Le modèle établi, une équation aux dérivées partielles, est résolu par la méthode de Runge-Kutta. La comparaison entre valeurs expérimentales disponibles et les valeurs du modèle a permis d'atteindre les paramètres du modèle.

ABSTRACT

The purpose of this steady is to model the solid-liquid extraction on fixed bed. The solid studied is the Atlas cedar wood and the liquid is a volatile solvent.

The established model, a partial differential equation, is resolved with the Runge-Kutta method. The comparison between experimental and the model values enable to reach the optimal parameters of the model.

Sommaire



Introduction	1
--------------------	---

Chapitre I Généralités

I. 1 - L'extraction en lit fixe	4
I. 2 - Extracteurs à lit fixe ou immobile	5
I. 3 - Modélisation	6
I. 4 - Processus de transfert de matière en lit fixe	8
I. 5 - Les équations régissant le transfert de matière	9
I. 6 - Diffusion dans un solide à structure poreuse	11
I. 7 - Transfert de matière dans le lit fixe	15
I. 8 - Calcul du coefficient de transfert K_l	18
I. 9 - Estimation du diamètre de la particule	21
I. 10 - Exemple de calcul de K_l pour les trois solvants	24

Chapitre II

Résolution numérique des équations de transfert dans le cas de D constant

II. 1 - Classification des équations aux dérivées partielles	28
II. 2 - La résolution numérique du modèle de diffusion	29
II. 3 - Méthode de Runge-Kutta-Fehlberg	31

Chapitre III

Le réajustement par la méthode de Gauss-Newton

III. 1 - Introduction	37
III. 2 - La méthode du modèle	37

Chapitre IV

Résolution de l'équation de transfert dans le cas de D variable

IV. 1 - Introduction	46
IV. 2 - Dicitéisation de la variable spatiale	48
IV. 3 - Dicitéisation de la variable temporelle	48
IV. 4 - Algorithme de résolution	51

Chapitre V

Applications du programme de calcul, résultats et commentaires

V. 1 - Caractéristiques du lit fixe	56
V. 2 - Solvants utilisés	57
V. 3 - Résultats expérimentaux	57
V. 4 - Résultats de l'étude cinétique par trois solvants	59
V. 5 - Application et commentaires	59
V. 6 - Profils expérimentaux et simulés de quantité de soluté récupérée dans le solvant ..	62

Conclusion	71
------------------	----

Introduction

Parmi les opérations unitaires du génie chimique l'extraction est celle qui consiste en la mise en contact de deux phases pour permettre le passage d'un soluté d'une phase à une autre.

Selon la nature des phases en contact, on distingue l'extraction liquide-liquide et l'extraction solide-liquide. Cette dernière opération fera l'objet de la présente étude.

L'extraction n'est d'autre qu'un phénomène de transfert de matière dont la compréhension est nécessaire pour permettre une meilleure approche du processus.

Notre travail vise donc l'analyse de ce processus de transfert lors de l'extraction solide-liquide de concrètes végétales par des solvants volatils en lit fixe.

Le plan que nous avons adopté cernera en premier lieu les généralités sur l'extraction, sur la notion de modèle (de connaissance et de représentation), en précisant leurs différences mais en insistant sur leur nécessaire complémentarité et sur les lois de transfert de matière (lois de FICK) qui seront la base du modèle mathématique qui décrira le processus de l'extraction.

Dans une deuxième partie nous précisons le modèle de transfert choisi en explicitant les conditions aux limites et la condition initiale.

L'équation aux dérivées partielles, qui décrit le phénomène, obtenue après plusieurs hypothèses simplificatrices, n'est d'autre que la seconde loi de FICK.

Nous donnerons alors quelques corrélations permettant d'estimer quelques paramètres du modèle.

Le traitement mathématique des équations aux dérivées partielles fera l'objet du deuxième chapitre. On y traitera des méthodes numériques, de leur résolution, la méthode de Runge-Kutta sera privilégiée car c'est la technique que nous utiliserons par la suite.

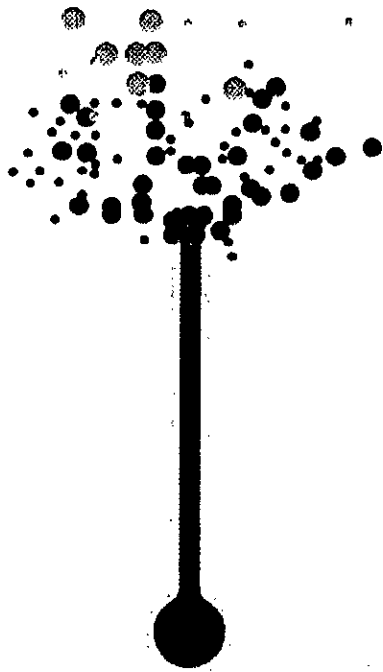
Etant donné que tous les paramètres du modèle ne sont pas connus, il sera alors question au chapitre III de la méthode d'ajustement des paramètres qui consiste en la minimisation de l'écart entre la valeur donnée par le modèle et la valeur expérimentale. On utilisera le critère quadratique pour les modèles non linéaires et non linéarisables en l'occurrence la méthode de Gauss-Newton.

Au chapitre IV, il sera question du cas où le coefficient de diffusion n'est pas constant.

Enfin au chapitre V, nous appliquerons toutes ces réflexions aux cas de l'extraction de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas par différents solvants volatils.

Chapitre I

Généralités



L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer ou de dissoudre, par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide, un ou plusieurs composants (solide ou liquide), mélangés à un solide. [1]

Dans cette séparation par mise en contact avec une autre phase, deux phénomènes fondamentaux interviennent:

- Un facteur thermodynamique: après suffisamment de temps, chaque constituant se répartit entre les deux phases suivant un coefficient de partage qui lui est propre.
- Un facteur cinétique: quand on met les deux phases en contact, le flux de transfert de chaque constituant d'une phase à l'autre varie dans le temps et dépend de nombreux paramètres: diffusion, aire d'interface, brassage de chaque phase (pour diminuer les couches limites afin d'augmenter la diffusion: c'est-à-dire passer de la diffusion moléculaire à la diffusion turbulente).

Si on veut séparer (récupérer) une fraction d'un soluté précieux contenu dans un mélange on doit:

1. Choisir l'agent de séparation (solvant).
2. Définir l'efficacité de l'opération (taux de séparation).
3. Connaître le flux de transfert entre les phases :

Dans le cas d'un réacteur batch l'agitation mécanique diminue la couche limite et favorise le transfert par diffusion turbulente dans la phase liquide jusqu'à atteindre l'équilibre entre les deux phases, cet équilibre se traduit par une saturation du solvant en soluté. Alors que dans un réacteur à lit fixe le flux de transfert est limité par la diffusion moléculaire à travers les couches limites mais puisque le solvant est en alimentation continue, il sera toujours pauvre en soluté et le flux de transfert existera toujours jusqu'à l'épuisement du solide en soluté, (le coefficient de transfert caractérisera ce phénomène).

4. Connaître l'aire interfaciale ou l'aire spécifique. [2]

I. 1 - L'extraction en lit fixe [1]

Elle consiste à traiter par le solvant une couche de solide plus ou moins épaisse, entassée dans un récipient. Elle est utilisée uniquement dans les opérations par charge,

continue ou discontinue, avec des particules de grosses à moyennes dimensions ($100 \mu\text{m}$) et où la vitesse d'extraction du soluté est grande.

Selon le lieu d'arrivée du solvant, on distingue encore :

- La percolation, ou arrosage, qui procède par passage du solvant à travers le lit de solide, l'alimentation ayant lieu dans la partie supérieure et le drainage dans la partie inférieure.
- Immersion, ou diffusion, qui réalise le nettoyage complet du lit dans le liquide introduit généralement à la partie inférieure et sortant par simple débordement à la partie supérieure.

I. 2 - Extracteurs à lit fixe ou immobile

Dans cette catégorie (lit immobile) les appareils les plus simples sont constitués par des récipients ouverts ou fermés munis en leur base d'un dispositif de gouttage supportant le lit de solide (tôle perforée, toile métallique). Des orifices sont prévus pour l'arrivée du solvant, la sortie de la solution, le chargement et le déchargement du solide. Ils ne sont employés que dans le cas où l'extraction est facile.

I. 2. 1 - Extracteurs ouverts

Ces appareils sont employés pour l'extraction continu à basses températures de produits grossièrement fragmentés. L'extraction peut avoir lieu par percolation ou par immersion complète (Fig. 1).

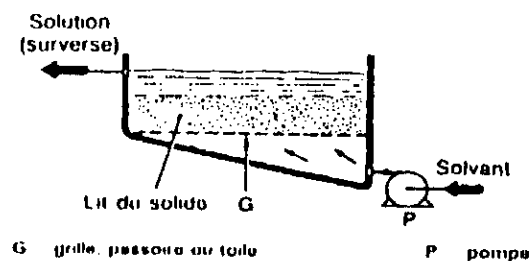


Figure 1 - Extracteur ouvert à lit fixe.

I. 2. 2 - Extracteurs fermés

Les extracteurs fermés à lit fixe permettent le traitement de solides de toutes tailles, avec des solvants chauds en phase liquide ou partiellement vaporisés ou non.

L'appareil de laboratoire de type SOXHLET est le plus simple (Fig. 2).

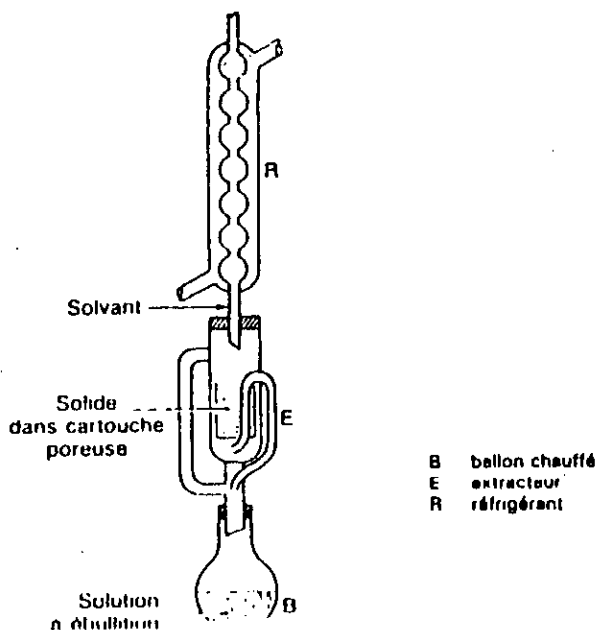


Figure 2 - Extracteur Soxhlet.

Le corps de l'extracteur, contenant une cartouche remplie de solide est fixé à la partie supérieure d'un réservoir du solvant et est surmonté d'un réfrigérant. Le solvant est vaporisé puis condensé, et traverse le lit de solide par percolation pour donner une solution qui est soutirée périodiquement par l'amorçage d'un siphon. La solution du ballon s'enrichit petit à petit en soluté et le solide est toujours mis en contact avec du solvant fraîchement distillé. [1]

I. 3 - Modélisation [3]

I. 3. 1 - Introduction

La recherche de modèles à partir de données expérimentales est une des activités fondamentales en sciences expérimentales (physique, chimie, biologie ... etc.).

Cette activité traditionnelle connaît un essor important depuis la généralisation de l'outil informatique associant la puissance et la rapidité de calcul à la commodité de la représentation graphique.

I. 3. 2 - Modèle de connaissance et de représentation

Dans le modèle de connaissance, on effectue un recensement des lois élémentaires, et on appelle ainsi cette relation établie par raisonnements successifs à partir de lois physiques élémentaires.

Nous appellerons modèle de représentation (ou de comportement) et par la suite modèle expérimental une relation mathématique obtenue à partir des résultats expérimentaux, dans ce cas on s'intéresse seulement à la description externe du système, indépendamment de toutes considérations physiques.

Ces deux approches de la modélisation, loin d'être antagonistes, sont en réalité complémentaires. Il serait vain de chercher un modèle de représentation qui ne s'appuierait pas, ou moins en partie sur la connaissance physique.

Dans notre étude, nous allons nous intéresser aux méthodes de recherche de modèles expérimentaux à partir de mesures (avec un modèle de connaissance connu).

I. 3. 3 - Applications de la modélisation

La modélisation expérimentale est le complément naturel de la modélisation de connaissance pour la détermination (estimation) de valeurs numériques de coefficients (paramètres) indispensables à l'utilisation pratique des modèles complexes, la détermination des paramètres significatifs d'un phénomène physique passe par les prises en compte d'un ensemble de résultats expérimentaux.

Les modèles sont nécessaires dans les sciences de l'ingénieur où ils occupent une place de plus en plus importante en liaison avec le développement de l'informatique. Décrivons quelques unes de ces applications.

La plus connue est certainement la simulation, c'est à dire la manipulation du modèle mathématique avec différentes excitations ou sollicitations. Elle évite le recours systématique à l'expérimentation pour des raisons évidentes de coût, mais aussi de sécurité. Elle nécessite évidemment un modèle expérimental le plus précis possible, car il doit être capable de remplacer le système et de prédire son comportement.

I. 4 - Processus de transfert de matière en lit fixe

I. 4. 1 - Etude théorique

La complexité de l'écoulement de fluide dans les lits fixes rend une approche théorique de transfert de matière solide liquide très difficile.

Le problème de transfert de matière et de chaleur à travers un lit fixe a de nombreuses applications dans les processus chimiques industriels, et l'extraction n'est autre qu'un processus de transfert de matière. [4,5]

I. 4. 1. 1 - Processus de transfert de matière [1]

L'extraction solide liquide est réalisée en principe, par contact intime du solide avec le solvant et séparation mécanique de solution d'avec le solide. Toutefois, une certaine quantité de solution est retenue à la surface du solide, ce qui oblige parfois à procéder à un lavage par élution ou à l'opération nommée "désolvantisation" qui consiste à chasser, par évaporation, le solvant imbibé dans le résidu (séchage).

La totalité de l'opération se déroule en trois étapes théoriques :

- Le passage du soluté dans le solvant (dissolution).
- Le lavage du solide par du solvant frais ou pauvre en soluté.
- La séparation mécanique du solide.

Le transfert du soluté dans le liquide est l'extraction solide liquide proprement dite. Ce transfert exige un certain temps pour être complet et il est essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène, c'est à dire la vitesse de transfert ou vitesse d'extraction, pour définir un appareil d'extraction. Cette vitesse est régie par trois processus élémentaires de l'échange de matière:

- La dissolution du soluté au sein des particules par le solvant, la diffusion de la solution vers l'extérieur de la particule et la diffusion du soluté contenu dans la solution au contact du solide vers la masse restante du solvant.
- Le passage du soluté de la solution au contact du solide vers la masse de solvant peut être considéré comme une simple opération de mélange dont la vitesse est telle que son influence sur la vitesse globale est limitée. Une bonne agitation favorise

l'homogénéisation du mélange (solvant-soluté), mais n'accélère pas nécessairement l'opération globale.

- La diffusion du liquide vers la surface extérieure du solide joue un rôle important dans la cinétique du transfert de matière. Ce phénomène est souvent décrit à travers la théorie des films. C'est la résistance opposée par le film mince entourant la particule qui détermine la vitesse de diffusion, généralement lente.

En ce qui concerne la dissolution d'un soluté liquide (extraction d'une huile essentielle), si ce 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 et peut être accrue par l'agitation du milieu (effet du film).

I. 5 - Les équations régissant le transfert de matière

La notion de vitesse de transfert de matière au sein d'un substrat solide est difficile d'accès car il est impossible de définir l'allure des cheminements au travers desquels s'effectue le transfert.

Il est cependant possible d'obtenir une indication approximative de la grandeur de la vitesse de transfert à partir de la particule solide vers la phase liquide. Cette grandeur permettra, par la suite, d'évaluer le temps de contact nécessaire à l'extraction.

Les expressions analytiques de la diffusion moléculaire pour un mélange binaire sont données par les lois de FICK. [1]

I. 5. 1 - La loi de FICK [6, 2]

A température et pression constantes elle exprime la densité de flux de transfert de (*i*) dans un mélange binaire (*i, j*) par:

$$\vec{J}_i = -D_{ij} \text{grad } C_i \quad (I.1)$$

Le coefficient de proportionnalité de (*i, j*) : D_{ij} (cm²/s) est appelé coefficient de diffusion de l'espèce (*i*) dans le mélange (*i, j*).

Cette loi a été étendue au transfert par diffusion de (*i*) dans un milieu complexe.

$$\vec{J}_i = -D_{im} \text{grad } C_i \quad (I.2)$$

D_{im} représente alors le coefficient de diffusion de (i) dans le milieu complexe.

Ces équations mettent bien en évidence le fait que la direction de déplacement de l'espèce (i) est dans le sens des faibles valeurs de concentrations.

La densité de flux de transfert qui est donnée par :

$$\vec{N}_i = \vec{J}_i + \frac{C_i}{C} \sum_{i=1}^n \vec{N}_i \quad (I.3)$$

Par combinaison des équations (I.2) et (I.3) on obtient:

$$\vec{N}_i = -D_{im} \vec{\text{grad}} C_i + \frac{C_i}{C} \sum_{i=1}^n \vec{N}_i \quad (I.4)$$

Cette relation peut être remplacée par l'expression :

$$\vec{N}_i = C_i \vec{V} - D_{im} \vec{\text{grad}} C_i \quad (I.5)$$

Dans un fluide où les concentrations ne sont pas uniformes, le flux de masse obéit à l'équation de bilan qui exprime la conservation de la masse dans un élément de fluide. L'équation s'obtient en écrivant que la variation de la quantité de masse dans un volume v est égale à la somme des flux correspondants entrant dans le volume v et la quantité de masse apparue dans v .

Prenons comme v un parallélépipède élémentaire. L'équation du bilan de matière s'écrira donc :

Ce qui entre (E) - Ce qui sort (S) \pm Ce qui se crée (R) = Ce qui s'accumule (A)

Dans le cas général (formation et/ou disparition de i) on a :

$$\text{div} \left(C_i \vec{V} - D_{im} \vec{\text{grad}} C_i \right) - (\pm R_i) + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (I.6)$$

C'est l'équation de continuité relative au constituant (i).

Dans le cas où le terme de transport $C_i \vec{V}$ est négligeable (phénomène diffusionnel), et en absence de réaction chimique on obtient la deuxième loi de FICK

$$\text{div} \left(-D_{is} \vec{\text{grad}} C_i \right) + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (I.7)$$

On aura donc,

En coordonnées rectangulaires (unidirectionnel):

$$C_i = f(x, t) \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{is} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (I.8)$$

En coordonnées cylindriques:

$$C_i = f(r, t) \quad \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{is} \cdot r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (I.9)$$

En coordonnées sphériques:

$$C_i = f(r, t) \quad \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{is} \cdot r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (I.10)$$

Ces équations peuvent être intégrées de différentes manières (voir chap. II).

I. 6 - Diffusion dans un solide à structure poreuse [6]

La diffusion dans les milieux poreux peut se produire sous l'effet de trois mécanismes: diffusion moléculaire, diffusion de Knudsen, diffusion de surface.

- **Diffusion moléculaire**

La diffusion dans les solides poreux est affectée par la taille et la forme des pores. Quand la dimension des pores est importante (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.

- **Diffusion de Knudsen**

Quand la probabilité de choc entre molécule-paroi est supérieure à la probabilité de choc entre molécules (cas des micropores et des faibles concentrations moléculaires), la diffusion est du type Knudsen.

Caractérisation des régimes de diffusion

Pour définir les différents régimes de diffusion, on introduit le nombre de Knudsen N_k qui compare le libre parcours moyen des molécules au diamètre moyen des pores.

Libre parcours moyen λ : C'est la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux chocs successifs. Il est donné par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{l}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad (\text{I.11})$$

d : diamètre de molécule.

n : nombre de molécules.

Donc

$$N_k = \frac{\lambda}{d} \quad (\text{I.12})$$

$N_k \leq 10^{-2}$ (Diffusion moléculaire: c'est le cas, en général, de liquide et gaz à concentration moléculaire élevée).

$N_k \geq 10$ (Diffusion de Knudsen: cas des gaz de faible concentration moléculaire).

- **Diffusion de surface**

Quand à la surface d'un solide susceptible d'adsorber des molécules (i), il existe un gradient de concentration de (i), il se développe dans le solide une migration de l'espèce (i) appelée diffusion de surface.

Le transfert d'un constituant (i) dans un solide poreux met en jeu les phénomènes suivants :

Diffusion de (i) en phase fluide, dans le pore.

Fixation de molécules de (i) à la surface du solide.

Diffusion dans la phase solide.

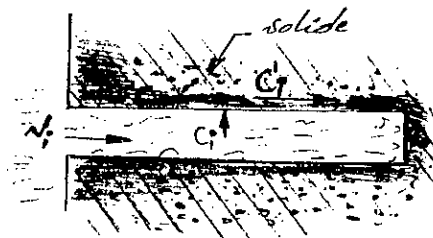


Figure 3 - Transfert dans un solide.

En général l'étape (2) est très rapide si bien que l'on peut supposer l'équilibre à l'interface.

I. 6. 1 - Caractéristiques d'un solide poreux [6]

Un solide poreux est caractérisé par les grandeurs physiques suivantes :

- **Surface spécifique S_s**

C'est une grandeur fondamentale notamment dans l'étude des catalyseurs. Rappelons que cette surface est obtenue par des mesures d'adsorption et application de la théorie B.E.T. Sa définition est la suivante:

$$S_s = \frac{\text{Surface du solide (interne + externe)}}{\text{masse du solide}}$$

- **Distribution des diamètres des pores**

La connaissance de la distribution des tailles des pores est très intéressante car du diamètre des pores dépend notamment le mécanisme de transfert. Cette distribution du diamètre des pores est accessible à partir de l'expérience par utilisation du porosimètre à mercure.

- **Degré de vides (Porosité)**

Celui-ci est défini par:

$$\varepsilon = \frac{\text{Volume des pores}}{\text{Volume de la particule solide}}$$

Cette donnée est également obtenue expérimentalement et consiste à remplir les pores d'un liquide de faible masse molaire, viscosité et masse volumique connues.

I. 6. 2 - Mécanisme du transfert dans les solides [6]

Si on note le coefficient de diffusion dans le fluide D_f et le coefficient de diffusion dans le solide D_s , en considérant les pores de forme cylindrique et en écrivant les équations de bilan dans les pores et dans le solide on obtient :

$$\text{pores : } 4\pi r^2 N_i|_r - 4\pi r^2 N_i|_{r+dr} = 4\pi r^2 \varepsilon dr \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

$$\text{solide : } 4\pi r^2 N_i|_r - 4\pi r^2 N_i|_{r+dr} = 4\pi r^2 (1-\varepsilon) dr \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

Où:

$$\begin{cases} N_i = -D_l \frac{\partial C_i}{\partial r} \\ N'_i = -D_s \frac{\partial C'_i}{\partial r} \end{cases}$$

On obtient alors

$$\begin{cases} D_l \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} \\ D_s \left(\frac{\partial^2 C'_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C'_i}{\partial r} \right) = (1-\varepsilon) \frac{\partial C'_i}{\partial t} \end{cases}$$

A l'équilibre on a: $C'_i = K_i C_i$, d'où:

$$(D_l + K_i D_s) \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = (\varepsilon + K_i (1-\varepsilon)) \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

On peut écrire donc la relation suivante

$$D_a \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

Où D_a est la coefficient du diffusion apparent:

$$D_a = \frac{D_l + K_i D_s}{\varepsilon + K_i (1-\varepsilon)}$$

Pour la résolution de cette équation différentielle on pose les conditions aux limites et une condition initiale.

$$\text{A } t=0 \quad \forall r \quad C_i = C_i^{\text{finale}}$$

$$\forall t \quad r = r_{\text{pore}} \quad \left(-D_a a \frac{\partial C_i}{\partial r} \right)_{r=r_p} = K_c (C_i^{\text{finale}} - C_i^{\text{finale}})$$

$$\forall t \quad r = 0 \quad \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

N_i : La densité du flux à travers le liquide.

N'_i : La densité du flux à travers le solide.

C_i : La concentration dans la phase liquide.

C'_i : La concentration dans la phase solide.

ε : La porosité.

K_i : Coefficients d'équilibres.

K_c : Coefficients de transfert dans la couche limite.

I. 7 - Transfert de matière dans le lit fixe [5]

Il existe d'autres types de modèles choisis par d'autres auteurs:

L'équation qui régit le transfert de matière dans le solide poreux est donnée par la deuxième loi de FICK (cas d'un transfert unidirectionnel)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (I.13)$$

Celle qui régit le transfert dans la phase liquide est donnée dans la littérature par:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + v \frac{\partial q}{\partial x} - D_l \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (I.14)$$

Les termes dans la deuxième équation se base sur l'accumulation dans la phase fluide, transport par convection, transport par dispersion axiale et l'accumulation par unité de temps et de volume dans les particules poreuses.

q : La concentration dans la phase liquide.

C : La concentration dans la phase solide.

v : vitesse de transport.

D_l : Coefficient de diffusion dans la phase fluide.

D_{is} : Coefficient de diffusion dans la phase solide.

ε : porosité.

$\overset{A}{C}$: Concentration dans la phase solide par unité de volume.

1. Une solution analytique exacte à ce problème a été établie dans [].
2. Une simplification peut être effectuée en supposant que le lit fixe se comporte comme un réacteur piston.
3. Souvent la dispersion axiale et le terme de transport sont négligeables, ce qui revient à traiter le problème comme un processus de transfert entre la particule solide et la phase liquide ou modèle d'une particule seule, qui sera résolu avec les hypothèses et les conditions suivantes:

I. 7. 1 - Hypothèses et conditions

1. On considère le cas où on a des particules planes d'épaisseur l .
2. Etant donné que les propriétés moyennes des concretes varient peu, la concrete sera considéré comme un soluté unique ayant des propriétés diffusionnelles moyennes : c'est à dire qu'on va considérer que le soluté, bien qu'il soit composé d'un mélange très varié de constituants, a la même propriété diffusionnelle. [7]
3. En prenant en considération la symétrie du problème, notre concentration en soluté ne dépend que de la variable spatiale (x) et du temps.
4. On suppose que la répartition initiale est homogène alors on peut écrire :

$$C(x, 0) = C(0) = C_0$$

5. Le transport du soluté dans les particules est un phénomène purement diffusionnel. [7]
6. A l'interface on suppose que l'équilibre est atteint quasi-instantanément.

$$q^*(t) = mC(x, t)|_{\pm \frac{l}{2}} = mC\left(\pm \frac{l}{2}, t\right) [7]$$

7. Dans la diffusion du soluté, une résistance supplémentaire doit être introduite (celui de la diffusion du soluté à travers un film liquide qui entoure la particule) [8]
8. Masse volumique constante

9. Epaisseur du solide est uniforme.

I. 7. 2 - Les conditions aux limites

Si l'on désigne par C la concentration dans la phase solide et par q celle dans la phase liquide on aura:

- Au centre d'une particule, la concentration est maximale due à la symétrie du problème, soit

$$\left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad \forall t \quad (\text{I.15})$$

- A la périphérie, équilibre des concentrations:

$$C\left(\pm \frac{l}{2}, t\right) = \frac{l}{m} \cdot q^*(t) \quad (\text{I.16})$$

- A l'interface, égalité des débits de soluté.
- Le débit sortant du solide est donné par la première loi FICK

$$F = -D_s a V_s \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_{x=\pm \frac{l}{2}} \quad (\text{I.17})$$

- Le débit molaire entrant dans le liquide peut s'écrire :

$$F = V_l \frac{dq(t)}{dt} \quad (\text{I.18})$$

- Le débit molaire diffusant à travers la couche limite s'écrit

$$F = K_L a V_L (q^*(t) - q(t)) \quad (\text{I.19})$$

Finalement on obtient un modèle de connaissance avec les conditions aux limites suivantes :

$$-D_s a V_s \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_{x=\pm \frac{l}{2}} = V_l \frac{dq(t)}{dt} \quad (\text{I.20})$$

et

$$-D_s a V_s \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_{x=\frac{l}{2}} = K_l a V_l (q^*(t) - q(t)) \quad (I.21)$$

En tenant compte des hypothèses et des conditions citées précédemment on aura l'équation différentielle suivante à résoudre:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (I.22)$$

Par la méthode de Runge-Kutta et réajustement de paramètres dans le but d'atteindre les valeurs des paramètres D_s , K_l et m .

Donc la connaissance de K_l est importante pour l'utilisation de ce modèle de représentation.

De nombreuses études expérimentales ont été consacrées à la détermination du coefficient de transfert de matière solide-liquide dans les lits fixes. Différentes méthodes ont été utilisées dans ce but. La méthode de la dissolution d'un solide dans un liquide en circulation en régime permanent est la plus utilisée.

I. 7. 2. 1 - Méthode de dissolution [4]

Le coefficient global de transfert de matière est calculé à partir de la vitesse de dissolution des particules solides dans un écoulement liquide.

Cette méthode peut être utilisée dans un large intervalle du nombre de Reynolds, son inconvénient majeur consiste en la modification de la surface de transfert au cours du temps, pouvant entraîner des microrugosités qui affectent la valeur du coefficient du transfert.

I. 8 - Calcul du coefficient de transfert K_l

Pour estimer ce coefficient de transfert, il faut avoir le coefficient de diffusion dans la phase liquide et le diamètre de la particule, car cette estimation a lieu à partir du nombre de Schmidt, Sherwood et le facteur de Chilton Colburn qui sont définis par:

$$Sh = K_e \frac{dp}{D_l} \quad (I.23)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_i} \quad (1.24)$$

$$J = \frac{Sh \cdot Sc^{-\frac{1}{3}}}{Re} \quad (1.25)$$

$$\text{Où } Re = U_0 \frac{dp}{\nu} \quad (1.26)$$

I. 8. 1 - Estimation du coefficient de diffusion D_i [6]

Pour l'estimation de D_i plusieurs corrélations existent, chacune a son domaine de validité.

I. 8. 1. 1 - Solutions aqueuses

Pour la diffusion d'un soluté (i) dans l'eau (e) à dilution infinie Reid et Sherwood conseillent la corrélation de Othmer-Thakar, l'erreur moyenne étant donnée de l'ordre de 12 à 14% dans le domaine $10^\circ C < T < 30^\circ C$

$$D_{ie}^0 = 1.4 \times 10^{-8} \mu_e^{-1.1} \times V_i^{-0.6} \quad (1.27)$$

μ_e : La viscosité de l'eau à T (°C) (centipoises)

V_i : Volume molaire de soluté à son point normal d'ébullition (cm³/mole)

D_{ie}^0 : (m²/s)

I. 8. 1. 2 - Solvants non aqueux

a. Equation de Scheibel

D'après Reid et Sherwood l'équation de Scheibel permettra de prédire le coefficient de diffusion à dilution infinie avec une erreur inférieure à ± 20 % dans le domaine de température $10^\circ C < T < 30^\circ C$.

$$D_{i,k}^0 = \frac{8.2 \cdot 10^{-12} \cdot T}{\mu_k V_i^{1/3}} \left\{ 1 + \left(3 \cdot \frac{V_k}{V_i} \right)^{2/3} \right\} \quad (1.28)$$

L'indice k étant relatif au solvant.

$D_{i,k}^0$: (m²/s).

T : Kelvin.

μ_k : viscosité du solvant (centipoises).

V_i, V_k : volume molaire au point normal d'ébullition (cm³/mole).

Recommandation des auteurs : prendre pour

$$K = 8.2 \cdot 10^{-12} \left\{ 1 + \left(3 \cdot \frac{V_k}{V_i} \right)^{2/3} \right\} \quad (I.29)$$

Cette équation peut également être utilisée pour les solutions aqueuses.

Si $V_i < V_k$ on prendra :

$$K = 25.2 \times 10^{-12}$$

b. Equation générale de Reddy et Doraiswamy

Celle-ci est donnée pour une déviation moyenne de 13.5 % (14 % pour les solvants organiques et 9 % pour les solvants aqueux)

$$D_{i,k}^0 = K \frac{M_k^{0.5}}{V_i^{1/2} V_k^{1/2}} \frac{T}{\mu_k} \quad (I.30)$$

Suivant les valeurs de V_i et de V_k , la constante K prend les valeurs :

$$K = 10^{-11} \quad \frac{V_i}{V_k} \geq 1.5$$

$$K = 8.5 \times 10^{-12} \quad \frac{V_i}{V_k} \leq 1.5$$

M_k : masse molaire de solvant (Kg/mole)

c. Equation de Wilke et Chang

L'équation de Wilke et Chang résulte d'une adaptation empirique de la relation de Stokes-Einstein.

$$D_{i,k}^0 = \frac{7.4 \times 10^{-12} (\varphi M_k)^{0.5} T}{\mu_k V_i^{0.6}} \quad (I.31)$$

φ : Facteur d'association du solvant dont les valeurs suggérées par Wilke et Chang sont:

φ	Solvant
2.6	eau
1.9	Méthanol
1.5	Ethanol
1	absence d'association

Cette équation ne convient pas quand le soluté est de l'eau.

I. 9 - Estimation du diamètre de la particule

L'utilisation des corrélations permettant le calcul du coefficient de transfert de matière en phase liquide nécessite la connaissance du diamètre équivalent des particules utilisées. On définira le diamètre équivalent par le diamètre de la sphère qui aura la même surface et le même volume que la particule, il est donné par :

$$d_p = \frac{6 V_p}{S_p} \quad (I.32)$$

Où V_p : Le volume de la particule

S_p : La surface de la particule

Le tableau (1) résume les principaux résultats concernant le transfert solide-liquide en lit fixe pour la méthode de dissolution, il est à signaler que les particules sont soit sphériques soit des cylindres dont la hauteur est voisine du diamètre.

Auteurs	Système étudié	Equations de corrélation	Domaine de variation de Re
Mac Kune et Coll	2-naphtol-eau Sphères, granules, flocons	$J_d = 1.623 Re^{-0.507}$ $J_d = 0.687 Re^{-0.327}$ $K = a Re^{0.6}$ pour chaque type de particule	$120 > Re > 15$ $Re > 120$ Ensemble du domaine
Evans et Coll	Acide benzoïque-eau Granules	$J_d = 1.48 Re^{-0.52}$	$50 > Re > 2$
Williamson et Coll	Acide benzoïque-eau Sphères	$J_d = 2.40 \left(\frac{Re}{\varepsilon}\right)^{-0.66} Sc^{-0.09}$ $J_d = 0.442 \left(\frac{Re}{\varepsilon}\right)^{-0.31} Sc^{-0.09}$	$125 > \frac{Re}{\varepsilon} > 0.08$ $5000 > \frac{Re}{\varepsilon} > 125$
Wilson et Coll	Acide benzoïque-eau Sphères	$\varepsilon J_d = 1.09 Re^{-0.66}$ $\varepsilon J_d = 0.25 Re^{-0.31}$	$55 > Re > 0.0014$ $1500 > Re > 55$
Upadhyay et Coll	Acide benzoïque-eau Sphères	$J_d = 0.8155 \left(\frac{Re}{1-\varepsilon}\right)^{-0.7913}$ $J_d = 1.6218 \left(\frac{Re}{1-\varepsilon}\right)^{-0.4447}$	$\frac{Re}{1-\varepsilon} < 20$ $\frac{Re}{1-\varepsilon} > 20$
Kumap et Coll	Acide benzoïque-eau Sol. aqueuse de propylène glycol Cylindres	$\varepsilon J_d = 1.1299 Re^{-0.7896}$ $\varepsilon J_d = 0.4422 Re^{-0.3840}$	$Re < 10$ $Re > 10$

Tableau 1 - Transfert de matière solide-liquide en lit fixe
(méthode de dissolution).

Pour remédier au problème de diamètre équivalent mal défini dans le cas des particules planes, Jacques Comiti a mesuré ce coefficient de transfert de matière dans les lits fixes tassés de plaquettes parallélépipédiques, de base carré de rapport épaisseur sur coté: e/a variant de 0.1 à 0.41 sur une large intervalle de nombre de Reynolds, en appliquant un modèle d'écoulement piston avec dispersion axiale. [4]

L'étude de transfert de matière et de la dégradation d'énergie lui a permis (à Jacques Comiti) de représenter l'ensemble des résultats sous la forme d'une équation de corrélation énergétique reliant les critères de Sherwood et de Schmidt à un critère énergétique adimensionnel. Cette équation unique permet d'expliquer les résultats obtenus et de montrer que les équations de type $Sh = \lambda Re^n Sc^{1/3}$ ou $Jd = A Re^{-m}$ habituellement utilisées dans la littérature, ne peuvent représenter qu'un domaine restreint du nombre de Reynolds, étant donnée l'importance du régime intermédiaire.

Jacques Comiti a enfin proposé une équation générale liant les nombres de Sherwood, Schmidt et Reynolds, obtenus par transformation de l'équation de corrélation énergétique. Il prend comme dimension caractéristique du lit de particules étudié l'inverse de la surface spécifique dynamique et pour vitesse la vitesse moyenne réelle dans le pore, cette équation est de type:

$$Sh^* = \alpha^* \left(2 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon} Re^{*2} + 0.0968 (1 - \varepsilon) Re^{*3} \right)^\beta \cdot Sc^{1/3} \quad (I.33)$$

Où α^* et β sont deux paramètres déterminés à partir de l'équation de corrélation énergétique.

Pour les lits de plaquettes parallélépipédiques, on peut écrire:

$$\beta = 0.220 \pm 0.006 \quad \text{et} \quad \alpha^* = 0.51 \pm 0.04$$

Pour les sphères, à partir des résultats de Delaunay et Coll, il obtient:

$$\beta = 0.218 \quad \text{et} \quad \alpha^* = 0.28$$

La valeur du paramètre α^* dépend fortement de la forme des particules. [4]

I. 10 - Exemple de calcul de K_l pour les trois solvants

1 - Hexane

On a les données suivantes:

La densité à 20° C :	0.659
La viscosité dynamique à 20° C :	0.46 cp
La masse molaire :	86 g/mole
Volume molaire du soluté :	390 cm ³ /mole

- Calcul de D_l à 20° C

On utilise la corrélation suivante où $\phi = 1$.

$$D_l = \frac{7.4 \times 10^{-8} \times (\phi_{M,\text{solvant}})^{1/2} \times T}{\mu_{\text{solvant}} \times (v_{\text{soluté}})^{0.6}} \quad M = 82 \text{ g/mole}$$

A.N: $D_l = 1.22 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

$$D_l = 1.22 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

- Calcul de Re à 20° C

$$Re = \frac{U_o \times d_p \times \rho_{\text{solvant}}}{\mu_{\text{solvant}}}$$

$$Q_o = U_o \times \Omega \quad \Rightarrow \quad U_o = \frac{4 Q_o}{D^2 \times \pi}$$

$$D \doteq 7 \text{ cm} \quad , \quad Q_o = 40 \text{ cm}^3/\text{min} = 0.667 \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$U_o = 0.0173 \text{ cm/s}$$

- Calcul de diamètre équivalent pour une plaque plane

$$d_p = \frac{6 V_p}{A_p} \quad \Rightarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} V_p = A \cdot l \\ A_p = 2 A \end{array} \right\} \quad \Rightarrow \quad d_p = 3 l$$

A.N: $d_p = 3 \times 0.03 = 0.09 \text{ cm}$

donc $Re = 0.223$

Cette valeur appartient à l'intervalle $[0.0016, 55]$ [9]

- **Calcul du nombre de Schmidt**

$$Sc = \frac{\mu_{\text{solvant}}}{D_1 \times \rho_{\text{solvant}}}$$

A.N: $Sc = 572.15$

Aussi cette valeur appartient à l'intervalle $[165, 70600]$ [9]

- **Calcul du facteur de Chilton Colburn**

$$J_d = \frac{1.09}{\varepsilon \times Re^{2/3}} \quad [9]$$

On a $\varepsilon = 0.75$

A.N: $J_d = 3.95$

- **Calcul du nombre de Sherwood**

$$\text{On a } J_d = \frac{Sh}{Re \cdot Sc^{1/3}}$$

$$Sh = J_d \times Re \times Sc^{1/3}$$

A.N: $Sh = 7.31$

- **Calcul de K_l**

$$Sh = \frac{K_l \times d_p}{D_1} \quad \Rightarrow \quad K_l = \frac{Sh \times D_1}{d_p}$$

A.N: $K_l = 9.91 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$

2 - Dichloro-méthane

On a les données suivantes:

La densité à 20° C : 1.326

La viscosité cinématique à 20° C : 0.63 cp

La masse molaire : 85 g/mole

En utilisant la même procédure de calcul que dans le cas de l'hexane on obtient.

$$D_l = 8.85 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$Re = 0.3277$$

$$Sc = 536.85$$

$$Ja = 3.05 \quad \text{pour} \quad \varepsilon = 0.75$$

- **Calcul du nombre de Sherwood**

$$Sh = 8.12$$

$$\Rightarrow K_l = 7.98 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$$

3 - Fraction pétrolière

La densité à 20° C : 0.620

La viscosité cinématique à 20° C : 0.52 cp

La masse molaire : 82 g/mole

Volume molaire du soluté : 390 cm³/mole

- **Calcul de D_l à 20° C**

$$\phi = 1$$

$$D_l = \frac{7.4 \times 10^{-8} \times (\phi_{M_{\text{solvant}}})^{1/2} \times T}{v_k \times (v_j)^{0.6}}$$

$$D_l = 1.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$Re = 0.1856$$

$$Sc = 798.77$$

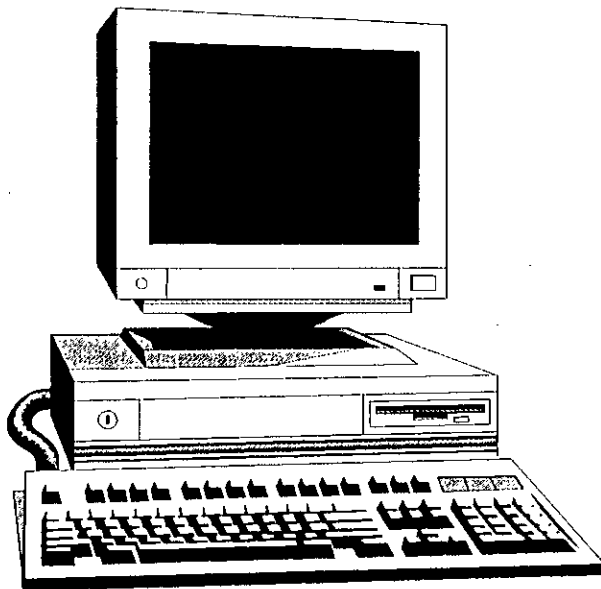
$$Ja = 4.47 \quad \text{pour} \quad \varepsilon = 0.75$$

$$Sh = 7.7$$

$$K_l = 8.98 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$$

Chapitre II

**Résolution numérique des
équations de transfert dans le cas
de D constant**



II.1 - Classification des équations aux dérivées partielles [9]

On considère l'équation aux dérivées partielles linéaire de deuxième ordre à deux variables indépendantes de la forme générale:

$$L\phi = a\phi_{xx} + 2b\phi_{xy} + c\phi_{yy} + d\phi_x + e\phi_y + f\phi = g \quad (\text{II.1})$$

Où a, b, c, d, e, f, g : sont des fonctions de variables indépendantes et de leurs dérivées $x, y, \phi_x, \phi_y, \phi$.

La partie principale de l'opérateur L s'écrit:

$$a\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2b\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + c\frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad (\text{II.2})$$

C'est la partie qui détermine la propriété de la solution de l'équation:

$$L\phi = g \quad (\text{II.3})$$

L'équation aux dérivées partielles $L\phi - g = 0$ est classée comme suit:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Hyperbolique} \\ \text{Parabolique} \\ \text{Elliptique} \end{array} \right\} \text{ Lorsque } (b^2 - ac) \text{ est } \left\{ \begin{array}{l} > 0 \\ = 0 \\ < 0 \end{array} \right.$$

Où $(b^2 - ac)$ est connue comme étant le déterminant de l'opérateur L .

Les procédures de résolution de chaque type d'équations aux dérivées partielles sont différentes. On donnera un exemple pour chaque type d'équation (E.D.P).

$\phi_{xx} + \phi_{yy} = 0$: Ex. équation de Laplace, qui est elliptique.

$\phi_{xx} - c^2 \phi_{yy} = 0$: Ex. équation d'onde, qui est hyperbolique.

$\phi_x - d \phi_{yy} = 0$: Ex. équation de diffusion, qui est parabolique.

Cette dernière forme nous intéresse, car si on écrit:

$$a\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{D_x} \frac{\partial \phi}{\partial t} \text{ on aura la forme } \frac{\partial \phi}{\partial t} - d \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{II.4})$$

Donc notre modèle est de type parabolique.

Pour chaque type d'équations on doit définir un ensemble de conditions (conditions aux limites: Boundary-value problems B.V.P, conditions initiales: Initial-value problems I.V.P).

II. 2 - La résolution numérique du modèle de diffusion

II. 2. 1 - Methode of lines (M.O.L)

Résolution dans le cas de D constant: [10]

On considère l'équation de diffusion:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{II.5})$$

Pour une généralisation du modèle et pour ne pas avoir de problème d'unité, il est préférable de travailler avec des variables adimensionnelles.

Normalisation

Pour la variable concentration, on travaillera avec la concentration relative à la concentration initiale (C_0) que ce soit dans la phase solide C ou dans la phase liquide q . On notera cette grandeur adimensionnelle: X pour la phase solide et Y pour la phase liquide, C_0 étant la concentration initiale dans le solide.

$$X = \frac{C}{C_0}, \quad Y = \frac{q}{C_0}$$

Pour la variable spatiale x , on prendra: $\eta = \frac{x}{l_2}$

l_2 : étant la demi-épaisseur.

Et pour le temps, on choisit:

$\tilde{t} = \frac{t}{\tau}$, τ étant le temps de séjour dans la colonne.

La forme adimensionnelle de (II.5) serait donc:

$$\frac{\partial X}{\partial \tilde{t}} = \frac{D_s \tau}{l_2^2} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial \eta^2} = F_0 \frac{\partial^2 X}{\partial \eta^2} \quad (\text{II.6})$$

F_0 : le nombre de Fourier relatif au temps de contact final.

$$0 < \eta < 1, \tilde{t} > 0$$

Los de la discrétisation, on choisit:

- Le pas sur la distance $\Delta\eta = \frac{l}{N_I - 1} = \eta_{i+1} - \eta_i = hl$, $i \in [1, N_I]$
- La discrétisation de la variable spatiale, en utilisant les différences finies, nous conduit à un système d'équations différentielles ordinaires (O.D.E):

$$\frac{dU_i}{d\tilde{t}} = \frac{F_0}{hl^2} [U_{i+1} - 2U_i + U_{i-1}] \quad i \in [2, N_I - 1] \quad (\text{II.7})$$

Où $U_i(\tilde{t}) \approx X(\eta_i, \tilde{t})$.

Donc l'équation parabolique (P.D.E) peut être approximée par un système d'équations différentielles ordinaires de la variable temps.

Cette technique est appelée méthode of lines (M.O.L).

Dans la méthode (M.O.L), les conditions aux limites sont incorporées dans la discrétisation dans la direction de la variable spatiale, alors que la condition initiale est utilisée pour le lancement du calcul.

Solution:

Pour $i = 1$, on utilisera le développement côté centre.

$$\frac{dU_1}{d\tilde{t}} = \frac{2 \cdot F_0}{3 hl^2} [U_3 - U_2] = F_{INT} (U_3, U_2) \quad (\text{II.8})$$

Pour $i = 2, N_I - 1$, on choisira les différences centrées.

$$\frac{dU_i}{d\tilde{t}} = \frac{F_0}{hl^2} [U_{i+1} - 2U_i + U_{i-1}] = F_{INTER} (U_{i+1} - 2U_i + U_{i-1}) \quad (\text{II.9})$$

Pour $i = N_I$, on est devant l'obligation d'utiliser les différences finies côté gauche.

$$\frac{dU_{N_I}}{d\tilde{t}} = \frac{F_0}{hl^2} [U_{N_I} - 2U_{N_I-1} + U_{N_I-2}] = F_{INTER} (U_{N_I}, U_{N_I-1}, U_{N_I-2}) \quad (\text{II.10})$$

Pour tout le système, il existe une seule condition initiale

$$U_i = I \quad \text{à} \quad t = 0, \forall i \quad \text{car} \quad C = C_0$$

Dans la littérature, on cite que toute méthode de résolution peut être appliquée à notre système que ce soit: la méthode explicite, Runge-Kutta, implicite et autre.

On a choisi une des méthodes de Runge-Kutta, qui est une méthode très sophistiquée sur le plan mathématique et même sur le plan physique, car des corrections sont apportées à la concentration à chaque étape, ce qui diminue l'erreur sur la discrétisation. Il est à signaler que la méthode de Runge-Kutta n'est autre qu'une manière intelligente de discrétiser selon la variable t .

Dans notre modèle, la correction sur le pas ne figure pas, car la variable temps n'intervient pas dans les deux fonctions de calcul des paramètres $K_r^i(F_{INI}, F_{INTER})$.

Cette méthode impose une condition qui est:

$$ht < 0,112$$

Finalement le système qu'on veut résoudre est le suivant:

$$\begin{aligned}
 i = 1 & \quad \frac{dU_1}{dt} = \frac{2}{3} \frac{F_0}{hl^2} [U_3 - U_2] \\
 i \in [2, N_I - 1] & \quad \left\{ \begin{aligned}
 \frac{dU_2}{dt} &= \frac{F_0}{hl^2} [U_3 - 2U_2 + U_1] \\
 \dots & \\
 \frac{dU_i}{dt} &= \frac{F_0}{hl^2} [U_{i+1} - 2U_i + U_{i-1}] \\
 \dots & \\
 \frac{dU_{N_I-1}}{dt} &= \frac{F_0}{hl^2} [U_{N_I} - 2U_{N_I-1} + U_{N_I-2}]
 \end{aligned} \right. \quad (II.11) \\
 i = N_I & \quad \frac{dU_{N_I}}{dt} = \frac{F_0}{hl^2} [U_{N_I} - 2U_{N_I-1} + U_{N_I-2}]
 \end{aligned}$$

II . 3 - Méthode de Runge-Kutta-Fehlberg [10]

La solution du système (II.11) pour un pas ht est donnée par:

$$W_{j+1}^{(i)} = W_j^{(i)} + [c_1 k_1^{(i)} + c_2 k_3^{(i)} + c_3 k_4^{(i)} + c_4 k_5^{(i)}] \quad (II.12)$$

de 4^{ème} ordre.

La solution pour un pas $\frac{h}{2}$ est donnée par:

$$W_{j+1}^{*(i)} = W_j^{(i)} + [c_1^* k_1^{(i)} + c_2^* k_3^{(i)} + c_3^* k_4^{(i)} + c_4^* k_5^{(i)} + c_5^* k_6^{(i)} +] \quad (\text{II.13})$$

de 5^{ème} ordre, où $W_j^{(i)} \approx U_i(j)$

Pour les méthodes de Runge-Kutta, chaque fois que l'ordre est grand, la précision est meilleure, et le nombre d'itérations pour avoir une meilleure exactitude avec la solution analytique, est moindre.

On n'utilise pas un pas de $\frac{ht}{2}$ dans un cas complexe comme le notre, car la détermination des paramètres K_i^j est difficile du point de vue encombrement et diversité d'indice, et sa programmation est vraiment difficile.

Détermination des K_i

$$K_i^j = [K_i^{(1)}, K_i^{(2)}, \dots, K_i^{(m)}]^T \quad i = \overline{1, 5}$$

$$K_i^{(s)} = ht f_s(t_j, U_j^{(1)}, U_j^{(2)}, \dots, U_j^{(m)}) \quad s = \overline{1, m} \quad (\text{nbre de variables}).$$

$$\phi 1[s, j] = U_j^{(s)} + \frac{1}{4} K_i^{(s)}$$

$$K_2^{(s)} = ht f_s\left(t_j + \frac{1}{4}ht, \phi 1[1, j], \phi 1[2, j], \dots, \phi 1[m, j]\right)$$

$$\phi 2[s, j] = U_j^{(s)} + \frac{3}{32} K_i^{(s)} + \frac{9}{32} K_2^{(s)}$$

$$K_3^{(s)} = ht f_s\left(t_j + \frac{3}{8}ht, \phi 2[1, j], \phi 2[2, j], \dots, \phi 2[m, j]\right)$$

$$\phi 3[s, j] = U_j^{(s)} + \frac{1932}{2197} K_i^{(s)} - \frac{7200}{2197} K_2^{(s)} + \frac{7296}{2197} K_3^{(s)}$$

$$K_4^{(s)} = ht f_s\left(t_j + \frac{12}{13}ht, \phi 3[1, j], \phi 3[2, j], \dots, \phi 3[m, j]\right)$$

$$\phi 4[s, j] = U_j^{(s)} + \frac{439}{216} K_1^{(s)} - 8 K_2^{(s)} + \frac{3680}{513} K_3^{(s)} - \frac{845}{4104} K_4^{(s)}$$

$$K_5^{(s)} = ht f_s(t_j + ht, \phi 4[1, j], \phi 4[2, j], \dots, \phi 4[m, j])$$

Remarque: Le paramètre K_2 ne figure pas dans la formulation de Runge-Kutta-Fehlberg, mais il est indispensable pour le calcul de K_3 .

Runge-Kutta-Fehlberg s'appliquera aussi bien dans le domaine de $i \in [2, N_I - 1]$ que dans les bornes: $i = 1$ et $i = N_I$, du point de vue mathématique, et c'est la seule solution pour l'obtention de cette concentration pour chaque temps alors que pour $i = N_I$ le calcul se fait à partir de la concentration de l'étape $N_I - 1$.

Selon notre système d'équations et le type de fonction qui en résulte, on aura comme définitions des paramètres K_i :

$$i = 1 \quad K_1^{(1)} = ht f_1(U_j^{(2)}, U_j^{(3)}) \quad f_1 = F_{INI}$$

$$i = \overline{2, N_I - 1} \quad K_1^{(i)} = ht f_1(U_j^{(i+1)}, U_j^{(i)}, U_j^{(i-1)}) \quad f_1 = F_{INTER}$$

$$\phi 1[i, j] = U_j^{(i)} + \frac{1}{4} K_1^i \quad i \in [1, N_I - 1]$$

$$i = 1 \quad K_2^{(1)} = ht f_1(\phi 1[2, j], \phi 1[3, j])$$

$$i = \overline{2, N_I - 1} \quad K_2^{(i)} = ht f_2(\phi 1[i+1, j], \phi 1[i, j], \phi 1[i-1, j])$$

$$\phi 2[i, j] = U_j^{(i)} + \frac{3}{32} K_1^{(i)} + \frac{9}{32} K_2^{(i)}$$

$$i = 1 \quad K_3^{(1)} = ht f_1(\phi 2[2, j], \phi 2[3, j])$$

$$i = \overline{2, N_I - 1} \quad K_3^{(i)} = ht f_2(\phi 2[i+1, j], \phi 2[i, j], \phi 2[i-1, j])$$

$$\phi 3[i, j] = U_j^{(i)} + \frac{1932}{2197} K_1^{(i)} + \frac{7200}{2197} K_2^{(i)} + \frac{7296}{2197} K_3^{(i)}$$

$$i = 1 \quad K_4^{(1)} = ht f_1(\phi 3[2, j], \phi 3[3, j])$$

$$i = \overline{2, N_I - 1} \quad K_4^{(i)} = ht f_2(\phi 3[i+1, j], \phi 3[i, j], \phi 3[i-1, j])$$

$$\phi 4[i, j] = U_j^{(i)} + \frac{439}{216} K_1^{(i)} - 8 K_2^{(i)} + \frac{3680}{513} K_3^{(i)} - \frac{845}{4104} K_4^{(i)}$$

$$i = 1 \quad K_5^{(1)} = ht f_1(\phi 4[2, j], \phi 4[3, j])$$

$$i = \overline{2, N_1 - 1} \quad K_5^{(i)} = ht f_2(\phi 4[i + 1, j], \phi 4[i, j], \phi 4[i - 1, j])$$

Calcul de concentration

- Concentration au centre de la particule ($i = 1$)

$$\frac{dU_1}{d\tilde{t}} = \frac{2}{3} \frac{F_0}{hl^2} [U_3 - U_2] = F_{IM}(U_3, U_2)$$

$$\Rightarrow W_i^{j+1} = W_i^j + [C_1 K_1^{(1)} + C_2 K_3^{(1)} + C_3 K_4^{(1)} + C_4 K_5^{(1)}]$$

$$\text{ou } W_i^{j+1} \cong U_1 \cong X(1, \tilde{t})$$

- Concentration à l'intérieur du solide ($i = \overline{2, N_1 - 1}$)

$$\frac{dU_i}{d\tilde{t}} = \frac{F_0}{hl^2} [U_{i+1} - 2U_i + U_{i-1}] = F_{INTER}(U_{i+1}, U_i, U_{i-1})$$

$$\Rightarrow W_i^{j+1} = W_i^j + [C_1 K_1^{(i)} + C_2 K_3^{(i)} + C_3 K_4^{(i)} + C_4 K_5^{(i)}]$$

$$W_i^{j+1} \cong U_i \cong X(n, \tilde{t})$$

- La concentration à l'interface: cette concentration ne sera pas calculée à partir de la méthode de Runge-Kutta, mais à partir de la condition aux limites à $i = N_1$.

Les conditions aux limites appliquées:

$$-D_s \frac{\partial X}{\partial \eta} \cdot a \cdot V_s = V_l \cdot \frac{l_2}{\tau} \cdot \frac{dY}{d\tilde{t}} \quad (\text{II.15})$$

$$-D_s \frac{\partial X}{\partial \eta} \cdot a \cdot V_s = k_l \cdot a \cdot V_l \cdot l_2 (m X(N_1) - Y(t)) \quad (\text{II.16})$$

$$V_s : \text{Volume du solide} = (1 - \varepsilon) V_{in}$$

$$V_l : \text{Volume du liquide libre} = \varepsilon V_{in}$$

En discrétisant la deuxième équation (II.15), on obtient avec une discrétisation à gauche.

$$\begin{aligned}
 -D_s \left(\frac{U[N_i] - U[N_i - 1]}{hl} \right) \cdot (1 - \varepsilon) &= \frac{\varepsilon l_2}{a \tau} \frac{Y[j+1] - Y[j]}{ht} \\
 -D_s (U[N_i] - U[N_i - 1]) &= \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \times \frac{hl \times l_2}{a \cdot hl \times \tau} (Y[j+1] - Y[j]) \\
 \boxed{Y[j+1] = Y[j] - a \cdot \frac{D_s \times hl \times \tau \cdot 1 - \varepsilon}{hl \times l_2} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} (U[N_i] - U[N_i - 1])} & \quad (II.17)
 \end{aligned}$$

A partir de (II.16), on obtient $w[N_i]$

$$\begin{aligned}
 \text{de (II.16)} \quad -D_s \left(\frac{w[N_i] - w[N_i - 1]}{hl} \right) &= k_1 \cdot \frac{V_l}{V_s} \cdot l_2 (m w[N_i] - Y(t)) \\
 \left(k_1 \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \times hl \times l_2 \times m + D_s \right) w[N_i] &= D_s w[N_i - 1] + k_1 \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} hl \times l_2 Y[j] \\
 (k_1 \times \varepsilon \times hl \times l_2 \times m + D_s \times (1 - \varepsilon)) w[N_i] &= D_s w[N_i - 1] \times (1 - \varepsilon) + k_1 \cdot \varepsilon \cdot hl \cdot l_2 Y[j] \\
 \boxed{w[N_i] = \frac{D_s \cdot (1 - \varepsilon)}{k_1 \cdot \varepsilon \cdot hl \cdot l_2 \cdot m + D_s \cdot (1 - \varepsilon)} w[N_i - 1] + \frac{k_1 \cdot \varepsilon \cdot hl \cdot l_2}{k_1 \cdot \varepsilon \cdot hl \cdot l_2 \cdot m + D_s \cdot (1 - \varepsilon)} Y[j]} & \quad (II.18)
 \end{aligned}$$

La figure 4 nous montre la progression du calcul des concentrations à l'aide des équations précédentes.

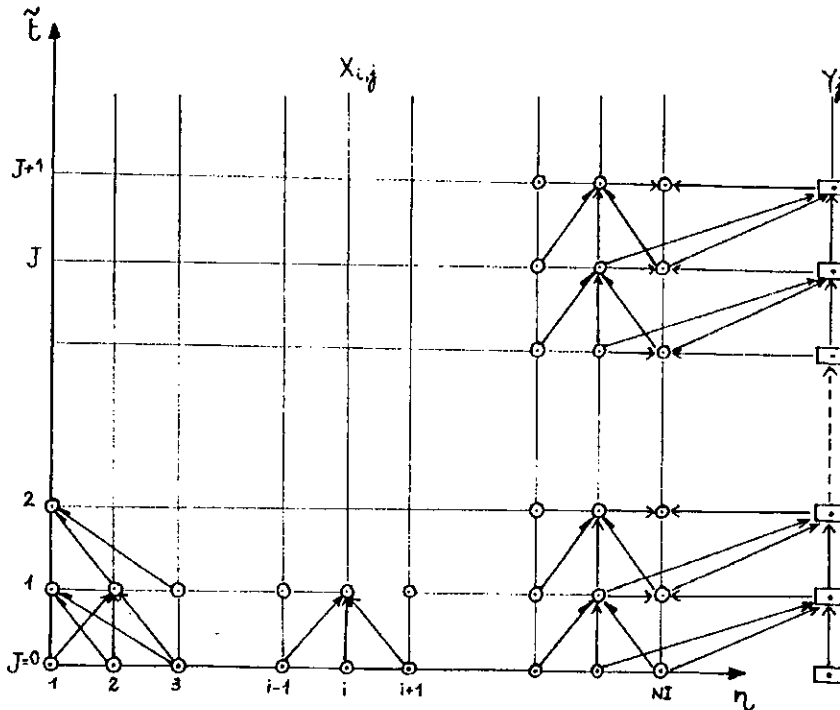
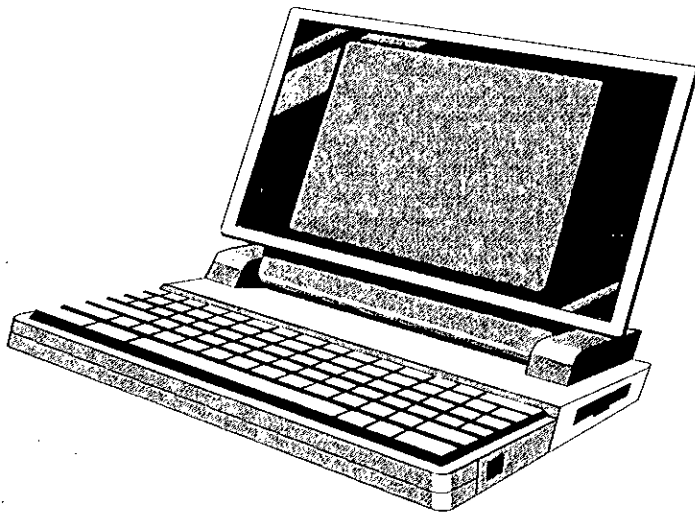


Figure 4 - Maillage représentatif de la méthode des différences finies (Runge-Kutta).

Chapitre III

**Le réajustement par la méthode
de Gauss-Newton**



III.1 - Introduction

Le problème fondamental de la modélisation expérimentale est l'approximation (ou l'ajustement) de valeurs expérimentales par un modèle mathématique.

Pour cela, on introduit un critère objectif qualifiant l'approximation mesure/modèle. Pour ce qui concerne le modèle, notre modèle est d'une structure posée a priori (après une étude physique), et il restera à résoudre le problème de l'estimation des valeurs des paramètres de ce modèle, valeurs numériques sans lesquelles il serait illusoire de prétendre «expliquer» un phénomène physique.

Donc, comme on l'avait dit, l'approximation des mesures par un modèle nécessitait la définition d'un critère permettant de juger de la validité de cette approximation.

Nous avons retenu le critère quadratique:

$$J = \sum_1^k e_k^2 = \sum_1^k (y_k^* - y_{modk})^2 \quad (\text{III.1})$$

Car il conduit à d'intéressantes propriétés mathématiques.

y_k^* : valeur mesurée expérimentalement.

y_{modk} : valeur mesurée par le modèle.

III.2 - La méthode du modèle

III.2.1 - Introduction

Ainsi, après avoir établi le modèle décrivant le transfert de matière lors de l'extraction en lit fixe, il est nécessaire de définir un critère objectif permettant le choix des paramètres du modèle.

Nous avons retenu le critère quadratique

$$J = \sum_1^k e_k^2 = \sum_1^k (y_k^* - y_{modk})^2$$

Les valeurs des paramètres du modèle seront choisies de telle manière à minimiser J .

Cette recherche de l'optimum peut être effectuée par résolution d'un système linéaire en une seule étape par la méthode des moindres carrés.

Malheureusement, l'emploi des moindres carrés est limité au cas des modèles linéaires par rapport aux paramètres. Dans le cas général, la minimisation du critère quadratique ne peut être obtenue que grâce à une démarche heuristique par un algorithme de programmation non linéaire.

Nous nous intéressons dans notre projet à un type d'utilisation de la méthode du modèle qui est: La recherche des paramètres d'équations différentielles à partir de réponses temporelles.

III. 2. 2 - Principe

Le principe de la méthode du modèle est résumé par le schéma de la figure 5.

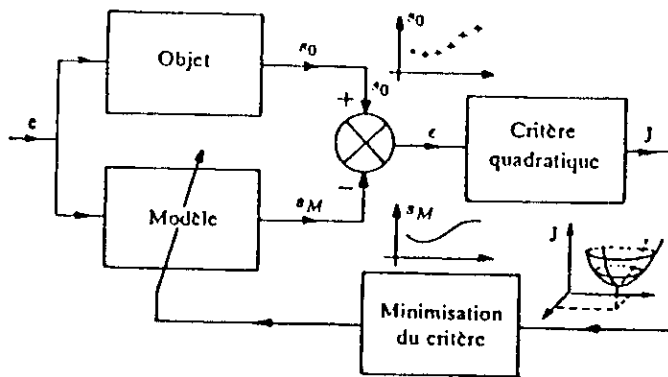


Figure 5 - La méthode du modèle.

On appelle "objet" l'entité physique que l'on cherche à modéliser (la concentration dans la phase liquide). On suppose que son modèle est une expression mathématique dépendant de N paramètres structuraux θ_N . Ce modèle est donc concrétisé par le schéma bloc "modèle". Objet et modèle fournissent les réponses S_o et S_M à la même excitation e .

On propose de déterminer une estimation θ_M des paramètres de l'objet.

Les valeurs prises par la réponse objet S_o sont connues grâce à des mesures ponctuelles S_{ok}^* entachées d'inévitables erreurs de mesure telles que:

$$S_{ok}^* = S_{ok} + b_k \tag{III.2}$$

Valeur mesurée
Valeur exacte
Erreur de mesure ou bruit

Il est donc illusoire de vouloir déterminer les valeurs des paramètres $\underline{\theta}_0$ exacts, on se limite à une estimation $\underline{\theta}_M$ qui est une variable aléatoire (il sera donc nécessaire d'obtenir une estimation de sa variance).

Soit e l'écart observé pour chaque point de mesure entre S_{ok}^* et S_{Mk}

$$e_k = S_{ok}^* - S_{Mk} \quad (\text{III.3})$$

A cause des erreurs dues à la structure et au bruit, on définit un critère portant sur l'ensemble des mesures (donc du type somme) et quadratique (pour lever toute ambiguïté quant au signe de e).

Soit J ce critère quadratique et K le nombre de points de mesures.

$$J = \sum_{k=1}^K e_k^2 \quad (\text{III.4})$$

Le but à atteindre est de rendre minimal ce critère quadratique, c'est à dire que la sortie modèle S_{Mk} ajuste au mieux les mesures objet S_{ok}^* .

Il est préférable pour $n > 1$ (nombre de paramètres) d'automatiser cette recherche grâce à un algorithme d'optimisation non linéaire.

L'automatisation du processus de recherche suppose un "mécanisme" de modification des paramètres du modèle. En pratique ça se réalise à l'aide d'un logiciel.

Remarquons que le schéma général de la méthode du modèle peut être interprété comme un asservissement pour lequel la consigne est $\underline{\theta}_0$: le système réagit de telle sorte que $\underline{\theta}_M$ tende vers $\underline{\theta}_0$ (voir Fig. 6).

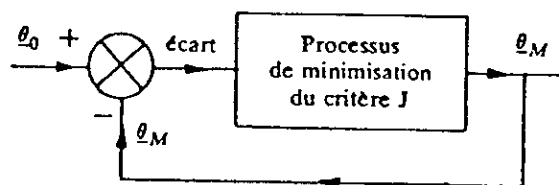


Figure 6 - Asservissement équivalent à la méthode du modèle.

Dans notre cas, nous avons opté pour la méthode de Gauss-Newton.

III. 2. 3 - Algorithme de Gauss-Newton

Dans le cas général, on souhaite estimer D, k_l et m à partir de k mesures $\{t_k, y_k^*\}$ en minimisant le critère quadratique:

$$J = \sum_1^k (y_k^* - y_{\lambda k})^2 \tag{III.5}$$

Etablissons directement l'algorithme d'estimation de $\underline{\theta}^T = [D, k_l, m]$ par la méthode de Gauss-Newton.

Gauss-Newton: Le critère J est minimal lorsque $(\underline{J}'_{\theta})_{\theta_{opt}} = 0$ soit:

$$\frac{\partial J}{\partial D} = 0 \quad , \quad \frac{\partial J}{\partial k_l} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial J}{\partial m} = 0 \tag{III.6}$$

Soit θ une valeur voisine de θ_{opt} et $\underline{\Delta\theta}$ l'accroissement optimal:

$$\theta_{opt} = \theta + \underline{\Delta\theta} \tag{III.7}$$

$$\underline{\Delta\theta}^T = [\Delta D, \Delta k_l, \Delta m] = [\Delta x, \Delta y, \Delta z]$$

$$\underline{J}'_{\theta} = \begin{bmatrix} \text{grad } x \\ \text{grad } y \\ \text{grad } z \end{bmatrix}$$

Alors en développant $(\underline{J}'_{\theta})_{\theta_{opt}}$ en série de Taylor au voisinage de θ et en se limitant au 1^{er} ordre, on peut écrire:

$$\underline{J}'_{\theta}(\theta + \underline{\Delta\theta}) \approx \underline{J}'_{\theta}(\theta) + [J''_{\theta\theta}] \underline{\Delta\theta} + \dots \tag{III.8}$$

Avec $[J''_{\theta\theta}]$: hessien ou matrice des dérivées secondes.

$$[J''_{\theta\theta}] = \begin{bmatrix} h_{xx} & h_{xy} & h_{xz} \\ h_{xy} & h_{yy} & h_{yz} \\ h_{xz} & h_{yz} & h_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 J}{\partial D^2} & \frac{\partial^2 J}{\partial D \partial k_l} & \frac{\partial^2 J}{\partial D \partial m} \\ \frac{\partial^2 J}{\partial D \partial k_l} & \frac{\partial^2 J}{\partial k_l^2} & \frac{\partial^2 J}{\partial k_l \partial m} \\ \frac{\partial^2 J}{\partial D \partial m} & \frac{\partial^2 J}{\partial k_l \partial m} & \frac{\partial^2 J}{\partial m^2} \end{bmatrix} \tag{III.9}$$

Sit en explicitant (I):

$$\begin{aligned} \frac{\partial J}{\partial D}(\underline{\theta} + \underline{\Delta\theta}) &\approx \frac{\partial J}{\partial D}(\underline{\theta}) + \Delta D \frac{\partial^2 J}{\partial D^2} + \Delta k_1 \frac{\partial^2 J}{\partial D \partial k_1} + \Delta m \frac{\partial^2 J}{\partial D \partial m} + \dots \\ \frac{\partial J}{\partial k_1}(\underline{\theta} + \underline{\Delta\theta}) &\approx \frac{\partial J}{\partial k_1}(\underline{\theta}) + \Delta D \frac{\partial^2 J}{\partial D \partial k_1} + \Delta k_1 \frac{\partial^2 J}{\partial k_1^2} + \Delta m \frac{\partial^2 J}{\partial k_1 \partial m} + \dots \\ \frac{\partial J}{\partial m}(\underline{\theta} + \underline{\Delta\theta}) &\approx \frac{\partial J}{\partial m}(\underline{\theta}) + \Delta D \frac{\partial^2 J}{\partial D \partial m} + \Delta k_1 \frac{\partial^2 J}{\partial k_1 \partial m} + \Delta m \frac{\partial^2 J}{\partial m^2} + \dots \end{aligned} \tag{III.10}$$

Comme par définition de l'optimum $J'_{\theta}(\underline{\theta}_{opt}) = 0$ alors:

$$J'_{\theta}(\underline{\theta} + \underline{\Delta\theta}) = 0$$

L'accroissement optimal $\underline{\Delta\theta}$ est solution du système linéaire

$$[J''_{\theta\theta}] \underline{\Delta\theta} = -J'_{\theta} \tag{III.11}$$

ou
$$\underline{\Delta\theta} = -[J''_{\theta\theta}]^{-1} J'_{\theta} \tag{III.12}$$

Précisons cependant ce système linéaire : {S.L}

$$\begin{bmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} \\ h_{12} & h_{22} & h_{23} \\ h_{13} & h_{23} & h_{33} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Delta D \\ \Delta k_1 \\ \Delta m \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \text{grad } x \\ \text{grad } y \\ \text{grad } z \end{bmatrix}$$

$$h_{11} = \frac{\partial^2 J}{\partial D^2} \quad , \quad h_{12} = \frac{\partial^2 J}{\partial D \partial k_1} \quad , \quad h_{13} = \frac{\partial^2 J}{\partial D \partial m}$$

$$h_{22} = \frac{\partial^2 J}{\partial k_1^2} \quad , \quad h_{23} = \frac{\partial^2 J}{\partial k_1 \partial m} \quad , \quad h_{33} = \frac{\partial^2 J}{\partial m^2}$$

$$\text{grad } x = \frac{\partial J}{\partial D} \quad , \quad \text{grad } y = \frac{\partial J}{\partial k_1} \quad , \quad \text{grad } z = \frac{\partial J}{\partial m}$$

III. 2. 4 - Calcul du gradient et du hessien

$$J = \sum_1^k (y_k^* - y_{Mk})^2$$

$$\frac{\partial J}{\partial \theta_n} = -2 \sum_1^k (y_k^* - y_{Mk}) \sigma_{\theta_n} \quad n = \overline{1,3} \text{ (nbre de paramètres)}$$

où
$$\sigma_{\theta_n,k} = \frac{\partial y_{Mk}}{\partial \theta_n}$$

Si \hat{y}_k est la valeur obtenue après une estimation des paramètres du modèle alors:

$$\sigma_{\theta_n,k} = \frac{\partial \hat{y}_k}{\partial \theta_n}$$

soit
$$\frac{\partial J}{\partial \theta_n} = -2 \sum_1^k e_k \sigma_{\theta_n,k}$$

Calculons
$$\frac{\partial J}{\partial \theta_n} \frac{\partial J}{\partial \theta_m} = 2 \sum_1^k \sigma_{\theta_n,k} \sigma_{\theta_m,k} - 2 \sum_1^k e_k \frac{\partial^2 \hat{y}_k}{\partial \theta_n \partial \theta_m}$$

Et c'est là où intervient la méthode de Gauss-Newton pour faire son approximation et détermine ainsi un pseudo-hessien afin de garantir que $[J''_{\theta\theta}]$ soit définie positive pour lutter contre le risque de divergence, et plus de ça, il préfère utiliser l'algorithme modifié:

$$\theta_{i+1} = \theta_i - \mu [J''_{\theta\theta}]^{-1} J'_{\theta}$$

(Où $\mu > 0$ sera choisi inférieur à 1 pour garantir la stabilité)

Le pseudo-hessien
$$\frac{\partial^2 J}{\partial \theta_n^2} \approx 2 \sum_{i=1}^k (\Delta \theta_n)^2$$

$$\frac{\partial^2 J}{\partial \theta_n \partial \theta_m} = \frac{\partial^2 J}{\partial \theta_m \partial \theta_n} = 2 \sum_{i=1}^k \sigma_{\theta_n} \sigma_{\theta_m}$$

pour m et n variant de 1 à 3.

Gauss-Newton suppose la connaissance de la fonction y_{mod} en fonction des paramètres pour calculer $\sigma_{\theta,k}$ alors que dans notre cas y_{mod} est fonction des paramètres du modèle et est fourni par la résolution de l'équation différentielle.

On a pensé dans un premier temps à considérer que ce deuxième terme est constant, et en dérivant seulement la fonction qui lie les paramètres on a trouvé à partir de des essais que cette approximation n'est pas acceptable.

On a fait, ensuite, une deuxième approximation sur $\frac{\partial y}{\partial \theta_n}$ comme étant égale à $\frac{\Delta y}{\Delta \theta_n}$.

En initialisant le programme de réajustement par 2 estimations qui donnent des résultats (concentration y_{mod}) relativement proches en faisant deux appels successifs à la procédure de calcul de Runge-Kutta (Procédure Aide), on calcule le résidu qui sera ajouté à l'estimation de référence pour donner la nouvelle valeur du paramètre, qui sera explicité par la suite.

Dans le programme de calcul de Gauss-Newton, quelques définitions ont été utilisées, qu'on va expliquer au fur et à mesure, ces définitions étaient dans le but d'avoir un travail plus propre et bien structuré.

$$\sigma_D = \frac{\partial y_{mod}}{\partial D} = \frac{y_{mod2} - y_{mod}}{D_2 - D}$$

$$\sigma_{k1} = \frac{\partial y_{mod}}{\partial k_1} = \frac{y_{mod2} - y_{mod}}{k_{12} - k_1}$$

$$\sigma_m = \frac{\partial y_{mod}}{\partial m} = \frac{y_{mod2} - y_{mod}}{m_2 - m}$$

y_{mod2} , y_{mod} correspondent aux deux résultats de la procédure Aide (de Runge-Kutta) pour 2 estimations différentes.

Pour le calcul des dérivées secondes ou le hessien, on fait appel à l'approximation de Gauss-Newton.

On aura ainsi:

$$\frac{\partial^2 J}{\partial D^2} \approx h_{11} = 2 \sum_1^k \sigma_D^2, \quad \frac{\partial^2 J}{\partial D \partial k_1} \approx h_{12} = 2 \sum_1^k \sigma_D \cdot \sigma_{k_1}$$

$$\frac{\partial^2 J}{\partial k_1^2} \approx h_{22} = 2 \sum_1^k \sigma_{k_1}^2, \quad \frac{\partial^2 J}{\partial k_1 \partial D} = \frac{\partial^2 J}{\partial D \partial k_1} \approx h_{12}$$

$$\frac{\partial^2 J}{\partial m^2} \approx h_{33} = 2 \sum_1^k \sigma_m^2, \quad \frac{\partial^2 J}{\partial D \partial m} = \frac{\partial^2 J}{\partial m \partial D} \approx h_{13} = 2 \sum_1^k \sigma_D \cdot \sigma_m$$

$$\frac{\partial^2 J}{\partial k_1 \partial m} = \frac{\partial^2 J}{\partial m \partial k_1} \approx h_{23} = 2 \sum_1^k \sigma_{k_1} \cdot \sigma_m$$

On calcule ensuite les accroissements: delta x, delta y, delta z ($\Delta \theta$) par la méthode des déterminants de Cramer.

En général, la méthode de Cramer se présente comme suit:

On présente:

$$[A] = \begin{bmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} \\ h_{12} & h_{22} & h_{23} \\ h_{13} & h_{23} & h_{33} \end{bmatrix}, \quad \underline{B} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \end{bmatrix} \quad \text{où} \quad \begin{cases} d_1 = -grad \ x \\ d_2 = -grad \ y \\ d_3 = -grad \ z \end{cases}$$

On retrouve l'écriture matricielle:

$$[A] \cdot \underline{\Delta\theta} = \underline{B} \quad \text{si on pose} \quad \underline{\Delta\theta} = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

$$\det[A] = h_{11} \cdot h_{22} \cdot h_{33} + 2 \times h_{13} \cdot h_{12} \cdot h_{23} - h_{22} (h_{23})^2 - h_{11} (h_{23})^2 - h_{33} (h_{12})^2$$

$$\text{Avec} \quad \det a = \begin{vmatrix} d_1 & h_{12} & h_{13} \\ d_2 & h_{22} & h_{23} \\ d_3 & h_{23} & h_{33} \end{vmatrix}, \quad \det b = \begin{vmatrix} h_{11} & d_1 & h_{13} \\ h_{12} & d_2 & h_{23} \\ h_{13} & d_3 & h_{33} \end{vmatrix}, \quad \det c = \begin{vmatrix} h_{11} & h_{12} & d_1 \\ h_{12} & h_{22} & d_2 \\ h_{13} & h_{23} & d_3 \end{vmatrix}$$

Et comme ça:

$$a = \frac{\det a}{\det[A]}, \quad b = \frac{\det b}{\det[A]}, \quad c = \frac{\det c}{\det[A]}$$

On présente ce calcul dans la procédure de calcul, et la convergence de la méthode, comme on a dit précédemment est garantie par l'emploi de:

$$\underline{\theta}_{i+1} = \underline{\theta}_i - \mu [J''_{\theta\theta}]^{-1} J'_{\theta}$$

$$\text{ou} \quad \underline{\theta}_{i+1} = \underline{\theta}_i - \mu \underline{\Delta\theta}$$

μ est divisé par 2 ($\mu_{initial} = 1$) tant que ($D_{i+1} < 0$) ou ($J(\underline{\theta}_{i+1}) > J(\underline{\theta}_i)$).

L'algorithme s'arrête grâce à un test de précision.

On définit:

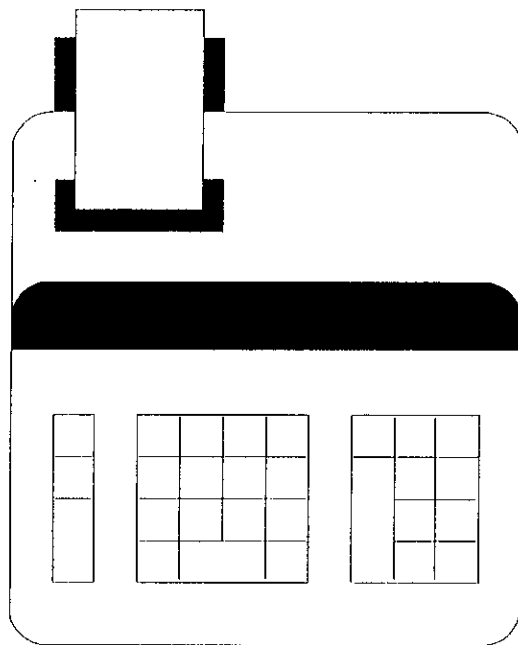
$$test = \sqrt{\frac{(\delta x)^2 + (\delta y)^2 + (\delta z)^2}{x^2 + y^2 + z^2}}$$

x, y, z sont les nouvelles valeurs de θ_i .

Et on arrête les itérations lorsque $test < précision$ ($test$ et $précision$ sont des valeurs relatives sans dimension).

Chapitre IV

**Résolution de l'équation de
transfert dans le cas de D variable**



IV . 1 - Introduction

On a proposé de critiquer l'hypothèse de la constance du coefficient de diffusion et de la remplacer par l'hypothèse de D variable afin d'optimiser les paramètres. La forme qui prévoit une grande variation aux temps faibles et une faible variation aux temps longs est la forme exponentielle.

La formule proposée par [7] est:

$$D_s = D_0 \text{Exp}\left(k \frac{C}{C_0}\right) \quad (\text{IV.1})$$

La deuxième loi de FICK s'écrira alors:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_s \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right] \quad (\text{IV.2})$$

k : constante telle qu'à l'instant initial on a $D_s = D_0 \text{Exp } k$ (à $t = 0, C = C_0$; C.I)

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[D_0 \text{Exp}\left(k \frac{C}{C_0}\right) \frac{\partial C}{\partial x} \right] \\ &= D_0 \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\text{Exp}\left(k \frac{C}{C_0}\right) \right) \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \cdot \text{Exp}\left(k \frac{C}{C_0}\right) \right] \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= D_0 \left[\frac{k}{C_0} \cdot \text{Exp}\left(k \frac{C}{C_0}\right) \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \cdot \text{Exp}\left(k \frac{C}{C_0}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.3})$$

Passons maintenant à la normalisation:

$$X = \frac{C}{C_0} \quad , \quad \tilde{t} = \frac{t}{\tau} \quad , \quad \eta = \frac{x}{l_2}$$

$$\begin{aligned} C_0 \frac{\partial X}{\tau \partial \tilde{t}} &= D_0 \cdot \text{Exp}(kX) \left[\frac{k}{C_0} \cdot \frac{C_0^2}{l_2} \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial \eta}\right)^2 + \frac{C_0}{l_2} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \right] \\ \frac{\partial X}{\partial \tilde{t}} &= \frac{D_0 \cdot \tau}{l_2^2} \cdot \text{Exp}(kX) \left[\frac{k}{l_2} \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial \eta}\right)^2 + \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$

$$\begin{cases} \frac{\partial X}{\partial \tilde{t}} = F_0 \cdot \left[k \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial \eta} \right)^2 + \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \right] \cdot \text{Exp}(k X) \\ F_0 = \frac{D_0 \cdot \tau}{l_2^2} \end{cases} \quad (\text{IV.5})$$

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

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot a \cdot D_s \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=\pm \frac{l}{2}} \quad (\text{IV.6})$$

En introduisant l'équation (IV.1) dans (IV.5), on obtiendra l'équation:

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot a \cdot D_0 \cdot \text{Exp}\left(k \frac{C}{C_0}\right) \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=\pm \frac{l}{2}} \quad (\text{IV.7})$$

Après normalisation: $Y = \frac{q}{C_0}$

$$\frac{C_0 dY}{\tau d\tilde{t}} = -\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot a \cdot D_0 \cdot \text{Exp}(k X) \cdot \left(\frac{C_0}{l_2} \frac{\partial X}{\partial \eta} \right)_{\eta=1}$$

$$\frac{dY}{d\tilde{t}} = -\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot a \cdot \frac{D_0 \cdot \tau}{l_2} \cdot \text{Exp}(k X) \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial \eta} \right)_{\eta=1} \quad (\text{IV.8})$$

Maintenaons, nous avons à résoudre le système de n équations aux dérivées partielles et une équation différentielle composé par (IV.4) et (IV.8).

$$\frac{\partial X}{\partial \tilde{t}} = \frac{D_0 \cdot \tau}{l_2^2} \cdot \text{Exp}(k X) \left[k \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial \eta} \right)^2 + \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \right]$$

$$\frac{dY}{d\tilde{t}} = -\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot a \cdot \frac{D_0 \cdot \tau}{l_2} \cdot \text{Exp}(k X) \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial \eta} \right)_{\eta=1}$$

IV. 2 - Dicitéisation de la variable spatiale

En utilisant la M.O.L qui consiste à discrétiser la variable spatiale afin d'obtenir un système linéaire de n E.D.O (équations différentielles ordinaires), on obtient les équations (II.7), (II.8) et (II.10).

Les conditions initiales et aux limites sont celles du § I.7.2.

IV. 3 - Dicitéisation de la variable temporelle

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

$$\frac{\partial X_i}{\partial \tilde{t}} = \frac{D_0 \cdot \tau}{l_2^2} \cdot \text{Exp}(kU[l]) \left[\frac{2}{3} \cdot \left(\frac{U[3] - U[2]}{(hl)^2} \right) \right]$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial \tilde{t}} = F_{INT} (U[3], U[2])$$

La résolution par Runge-Kutta-Feldberg donne

$$W_i = U[l] + [C_1 K_1 + C_2 K_3 + C_3 K_4 + C_4 K_5] \quad (\text{IV.9})$$

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

En utilisant les équations (IV.4), (IV.9), (IV.10), § I.7.1. et § I.7.2. on obtient:

$$\frac{\partial X_i}{\partial \tilde{t}} = \frac{D_0 \cdot \tau}{l_2^2} \cdot \text{Exp}(kU[i]) \left[k \cdot \left(\frac{U[i+l] - U[i-l]}{2hl} \right)^2 + \left(\frac{U[i+l] - 2U[i] + U[i-l]}{hl^2} \right) \right]$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial \tilde{t}} = F_{INTER} (U[i+l], U[i], U[i-l])$$

La discrétisation dans le temps selon Runge-Kutta donne:

$$W_i = U[i] + [C_1 K_1 + C_2 K_3 + C_3 K_4 + C_4 K_5] \quad (\text{IV.10})$$

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

$$\frac{dY}{d\tilde{t}} = -\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot a \cdot \frac{D_0 \cdot \tau}{l_2} \text{Exp}(k U[N_1]) \cdot \left(\frac{U[N_1] - U[N_1 - l]}{hl} \right)$$

En passant au rapport des quantités récupérées au lieu des concentrations.

$$Y_m = Y \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}$$

$$\frac{dY_m}{d\tilde{t}} = -a \cdot \frac{D_0 \cdot \tau}{l_2} \text{Exp}(k U[N_1]) \cdot \left(\frac{U[N_1] - U[N_1 - l]}{hl} \right)$$

$$Y_m^{i+1} = Y_m^i - ht \cdot \frac{D_0 \cdot a \cdot \tau}{l_2} \text{Exp}(k U[N_1]) \cdot \left(\frac{U[N_1] - U[N_1 - l]}{hl} \right) \quad (\text{IV.11})$$

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

$$-D \cdot \phi \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=\pm l_2} \cdot V_s = K_l \cdot \phi \cdot V_l (q^* - q(t))$$

$$-D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=\pm l_2} = K_l \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} (q^* - q(t))$$

En discrétisant:

$$-D \left(\frac{\partial X}{\partial \eta} \right)_{\eta=1} = K_l \cdot l_2 \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} (Y^* - Y(t))$$

$$Y^* = m w[N_1]$$

$$-D_0 \text{Exp}(k w[N_1]) \cdot \left(\frac{w[N_1] - w[N_1 - l]}{hl} \right) = K_l \cdot l_2 \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} (m w[N_1] - Y(t))$$

$$\begin{aligned}
 & D_0 \text{Exp}(k w[N_1]) \cdot w[N_1] + \left(K_1 \cdot l_2 \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \cdot m \cdot hl \right) w[N_1] \\
 & = D_0 \text{Exp}(k w[N_1]) \cdot w[N_1 - l] + hl \cdot K_1 \cdot l_2 \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} Y(t)
 \end{aligned}$$

Pour ne pas avoir $w[N_1]$ dans l'exponentielle, on préfère:

$$\begin{aligned}
 w[N_1] & \left[D_0 \text{Exp}(k w[N_1]) + K_1 \cdot l_2 \cdot m \cdot hl \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right] \\
 & = D_0 \text{Exp}(k w[N_1]) \cdot w[N_1 - l] + hl \cdot K_1 \cdot l_2 \cdot Y_m
 \end{aligned}$$

$$\boxed{w[N_1] = \frac{D_0 \text{Exp}(k w[N_1]) \cdot w[N_1 - l] + hl \cdot K_1 \cdot l_2 \cdot Y_m}{D_0 \text{Exp}(k w[N_1]) + K_1 \cdot l_2 \cdot m \cdot hl \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}}} \quad (\text{IV.12})$$

IV. 4 - Algorithme de résolution

Etape 1: Lire les paramètres du problème.

Etape 2: Initialiser $X, Y_m, j = 0, i = 2$

Etape 3: Calcul de W_i^{j+1}

Etape 4: Calcul de W_i^{j+1}

Etape 5: Si $i < N_I - 1$ mettre $i = i + 1$ retour à l'étape 4

Sinon Etape 6.

Etape 6: Calcul de $Y[j+1]$

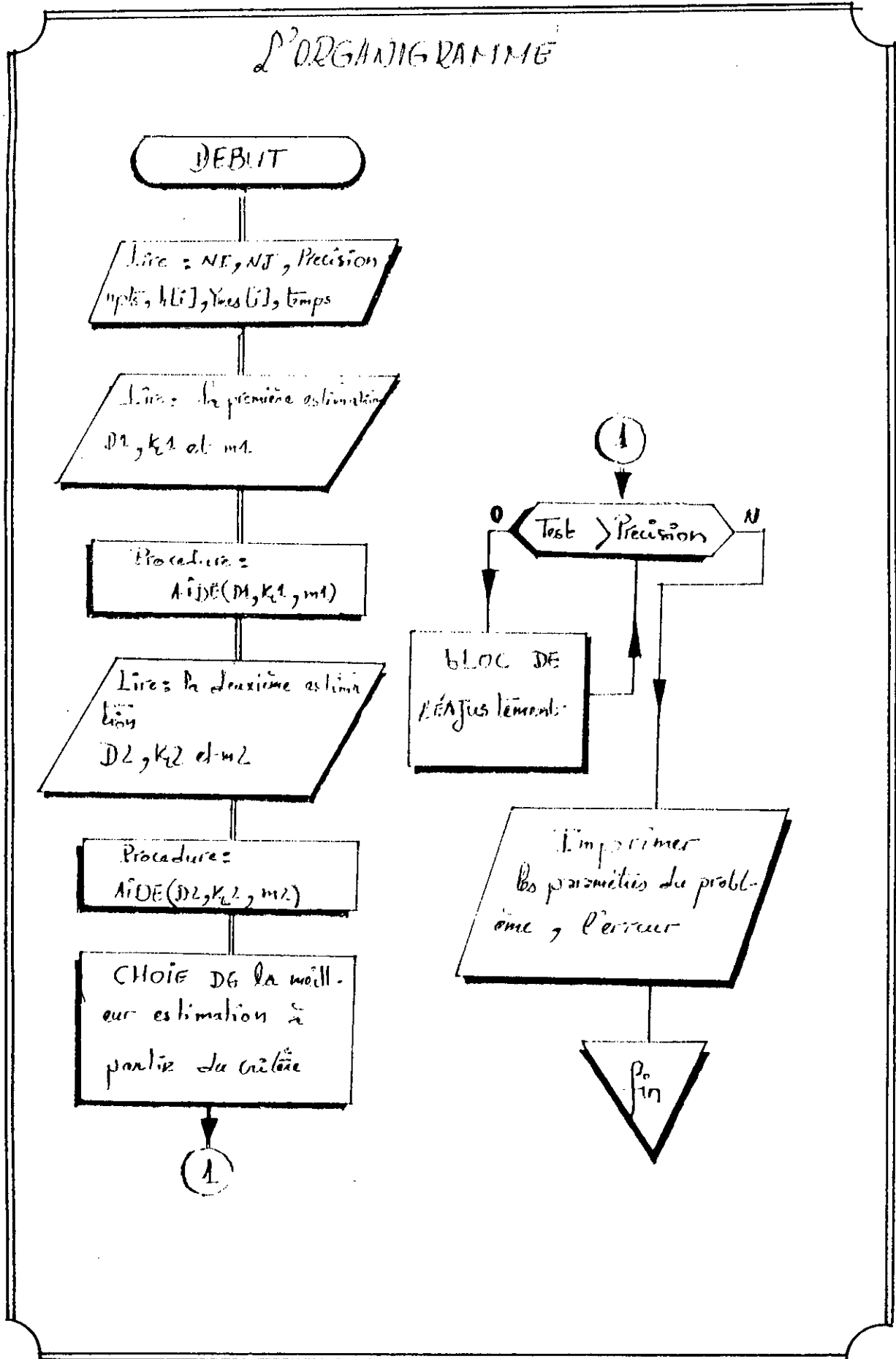
Etape 7: Calcul de $W_{N_I}^{j+1}$

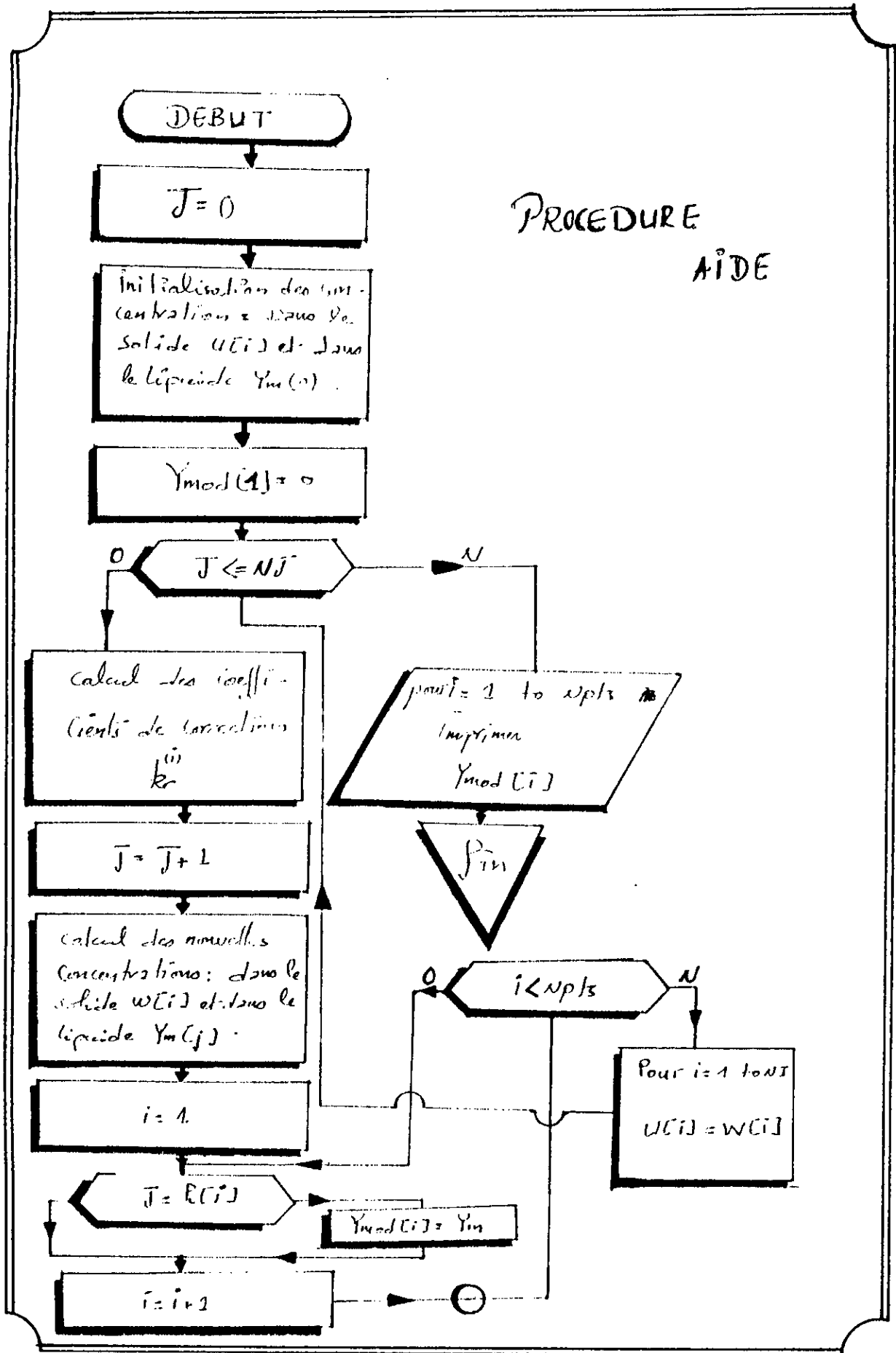
Etape 8: Si $j \leq N_I - 1$ mettre $j = j + 1$ retour à l'étape 3

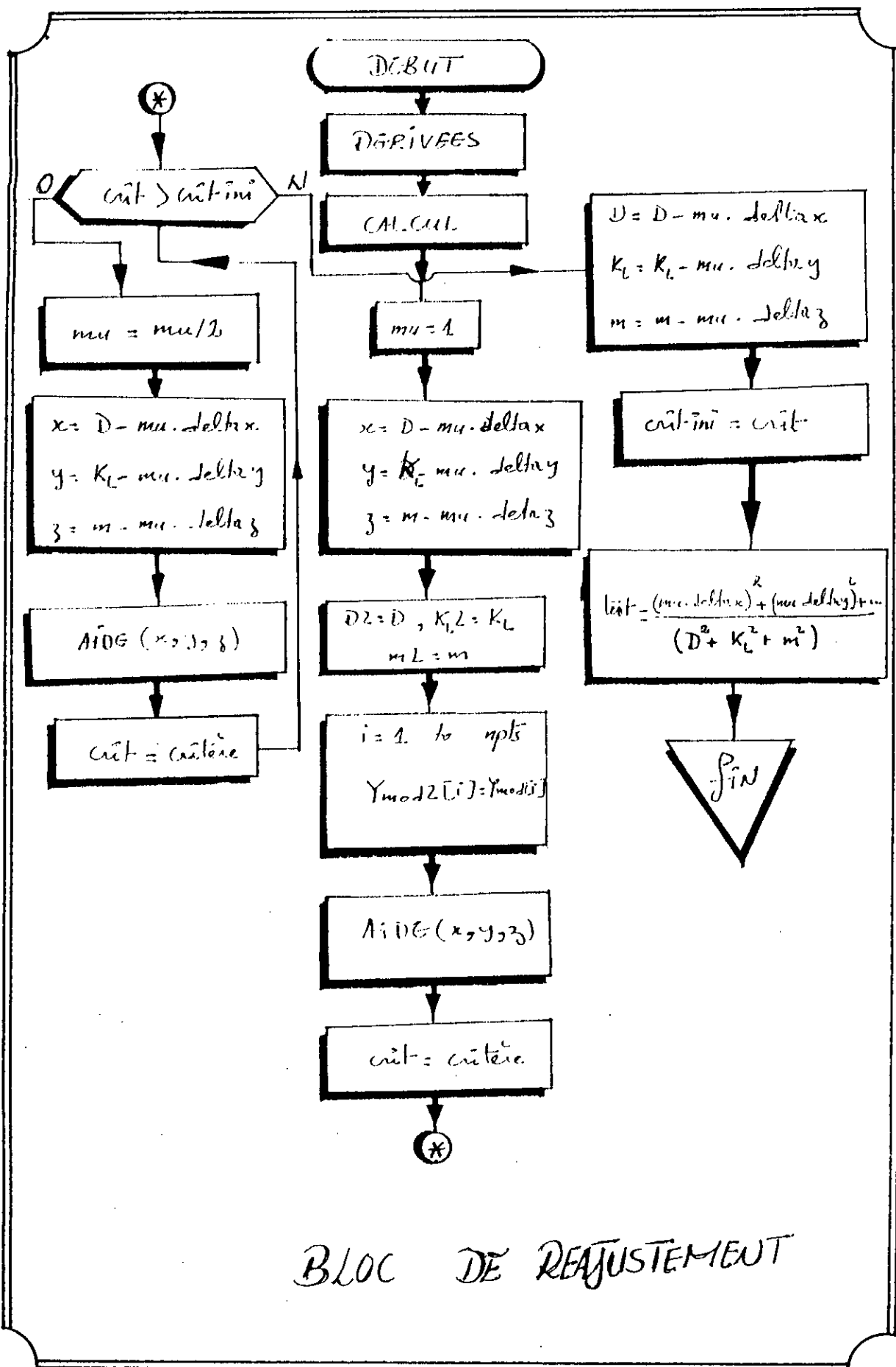
Sinon Etape 9

Etape 9: Imprimer $Y_m, erreur$

L'ORGANIGRAMME

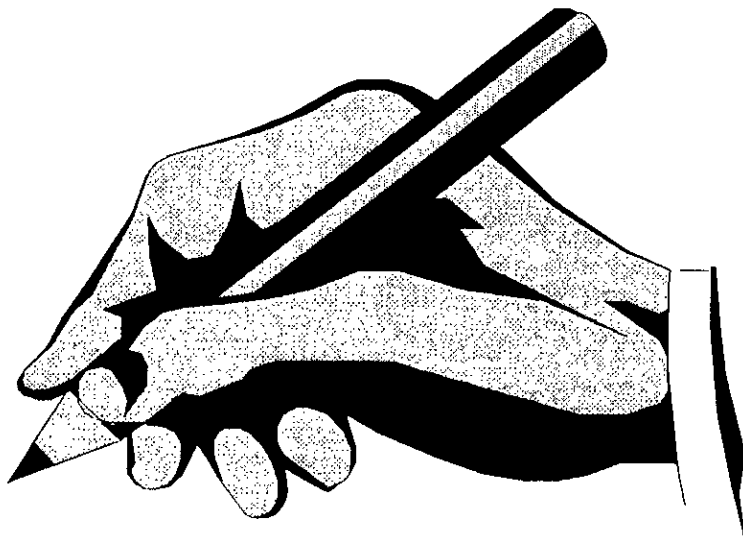






Chapitre V

**Applications du programme de
calcul, résultats et commentaires**



La modélisation que nous nous sommes fixés concernera les travaux réalisés par El-Hattab [12], aussi nous allons rappeler les conditions expérimentales.

V. 1 - Caractéristiques du lit fixe

V. 1. 1 - Caractéristiques physiques du bois

La modélisation de la cinétique d'extraction exige une certaine forme géométrique bien définie du solide. Pour cela, un tamisage grossier a été effectué.

La partie séparée sur un tamis de maille supérieure à 0.7 cm, formée de copeaux ayant la forme de feuillet plan, présente plus de 60 % en masse de la sciure.

La dimension moyenne de 50 copeaux d'un lot tiré aléatoirement du mélange est donnée dans le tableau suivant:

Dimensions moyennes du bois utilisé	
Épaisseur : e (cm)	0.03
Largeur : l (cm)	0.820
Longueur : L (cm)	7.880
Rapport : l/e	27.333
Rapport : L/e	162.666

Ces valeurs montrent qu'on peut négliger la diffusion sur la largeur et la longueur et considérer un transfert unidirectionnel selon l'épaisseur. L'humidité est estimée à 12 %.

Dans le but d'une étude histologique sur la localisation des entités productrices des huiles essentielles, des observations par microscope électronique à balayage ont été pratiquées sur un copeau de bois.

Cette analyse est effectivement primordiale pour appréhender les mécanismes mis en jeu lors de l'extraction. Elle situe notamment l'importance du processus diffusionnel de l'agent extractant.

Une succession d'images prises latéralement à des agrandissements différents (voir annexe) montre qu'on peut adopter, avec une bonne approximation, l'hypothèse d'une concentration initiale uniformément répartie au sein de la matrice solide:

$$C_s(x,0) = \bar{C}(0)$$

Elles montrent, généralement, la structure poreuse du solide.

V. 2 - Solvants utilisés

Au cours de la présente étude trois solvants ont été utilisés: l'hexane, le dichlorométhane et la fraction de pétrole 35-50° C.

Les propriétés physico-chimiques fournies par la bibliographie et certaines autres estimées expérimentalement (pour la fraction du pétrole) sont regroupés dans le tableau suivant:

Propriétés physico-chimiques	Solvant		
	Hexane	Fraction pétrole	Dichloro-méthane
Température d'ébullition (° C)	68.95	35 - 50	40.70
Viscosité cinématique (g.m ⁻¹ .s ⁻¹)	0.460	0.520	0.630
Densité	0.659	0.620	1.326
Volume moléculaire (cm ³ /mole)	130.5	-	64.0
Solubilité	-		1.63
	=		0.32

- : Solubilité du solvant à 20° C dans l'eau (g/100 ml)

= : Solubilité de l'eau à 20° C dans le solvant (g/100 ml).

V. 3 - Résultats expérimentaux

L'étude cinétique expérimentale a été menée dans un montage faisant circuler le solvant en continu par percolation.

V. 3.1 - Description de l'appareillage

Le montage décrit par la figure 7 comprend une colonne (1) de 7 cm de diamètre remplie de matière végétale à une hauteur de lit HL et reliée symétriquement à deux ballons de distillation (2) par l'intermédiaire de deux tubulures plastiques (3) comprenant deux vannes (4) de réglage de débit. Les vapeurs de solvants rectifiées au niveau des colonnes (5) et condensées dans les réfrigérants (6) rejoignent la colonne à l'état de liquide pur. Pour éviter une perte en solvant, un réfrigérant de garde (7) surmonte la colonne et permet ainsi la condensation échappante.

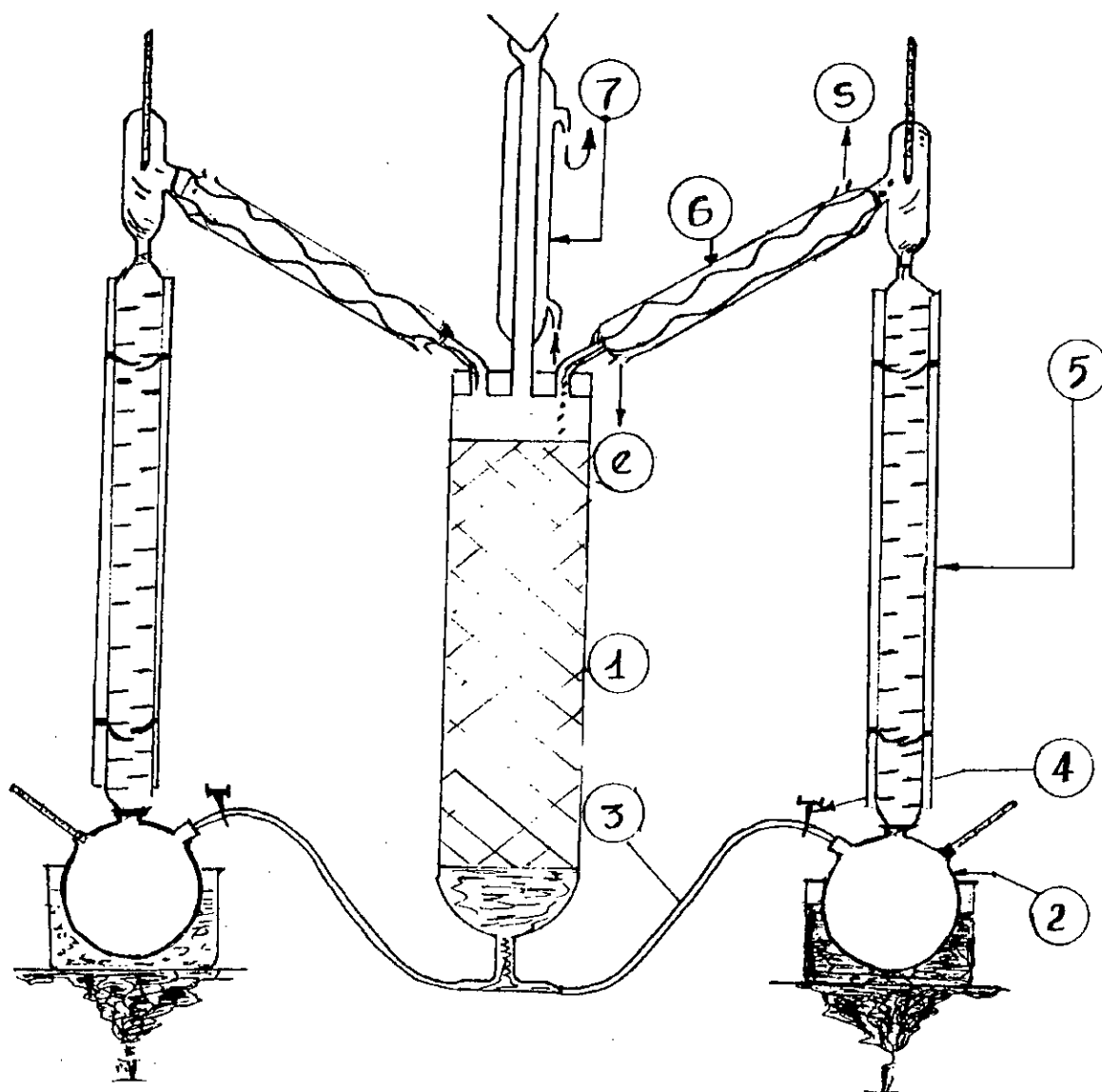


Figure 7 - Montage d'extraction par percolation.

Durant toutes nos expériences, la hauteur HS a été gardée constante par un ajout de solvant en cas de dénivellation. Le remplissage de la colonne a été fait en respectant le même tassement.

V. 4 - Résultats de l'étude cinétique par trois solvants [11]

Dans ce sens, une étude cinétique d'extraction a été menée sur 100 g de sciure de bois à un débit d'écoulement de 40 ml/min en utilisant trois solvants. Les valeurs enregistrées sont regroupées sous forme de rapport $\frac{M_t}{M_\infty}$ dans le tableau ci-dessous:

Temps (H)	Solvant		
	Hexane	Fraction pétrole	Dichloro-méthane
0.25	0.4214	0.3207	0.2961
0.50	0.6240	0.4572	0.3974
0.75	0.7117	0.6272	0.4778
1.00	0.7633	0.7251	0.5781
1.50	0.7776	0.7970	0.6865
2.00	0.8013	0.8260	0.7430
3.00	0.8267	0.8709	0.8408
4.00	0.8427	0.8810	0.8877
5.00	0.8578	0.9014	0.9222
6.00	0.8729	0.9278	0.9361
7.00	0.8869	0.9441	0.9552
∞	1.0000	1.0000	1.0000

M_t est la masse extraite au temps t , M_∞ la quantité extraite au temps infini. El-Hattab déduit la valeur de M_∞ en laissant circuler le solvant jusqu'à récupération de ce dernier à l'état presque pur.

V. 5 - Application et commentaires

L'utilisation du programme de calcul appliqué à l'extraction des concrètes de bois de cèdre de l'Atlas nécessite une bonne appréciation des données expérimentales surtout en ce qui concerne l'aire spécifique.

L'introduction de la valeur estimée de l'aire spécifique a conduit à des résultats aberrants, nous avons donc été amenés à introduire d'autres valeurs pour le calcul de la concentration dans la phase liquide. La valeur la plus adéquate, caractéristique du lit et qui ne dépend pas de la nature du solvant, est de 200 cm^{-1} . Cette valeur est 3 fois supérieure à la valeur mesurée, ceci est sûrement dû à l'aire interne (aire des pores) qui n'a pas été prise en considération dans nos mesures. La méthode la plus adéquate est la méthode B.E.T dont nous ne disposons pas à notre niveau.

Le programme de réajustement, qui permet de faire varier les paramètres du modèle tout en minimisant l'écart entre valeurs expérimentales et valeurs fournies par le modèle, a nécessité la connaissance de la dérivée de la fonction $f(D, m, K_l)$ que nous avons approchée. Cette méthode, en fait, présente des anomalies à cause de l'évaluation de ces dérivées, qui ne peut donc être appliquée dans notre cas. Nous avons été amenés à ne pas l'utiliser et à faire des essais successifs pour estimer D , m et K_l .

L'application des deux modèles, à savoir celui qui a pour hypothèse la constance de D et celui de D variable, à la concrète végétale avec comme méthode l'estimation successive des paramètres et comme résultats expérimentaux ceux de El-Hattab [12], qui restent toujours des résultats avec une précision très limitée.

Les résultats représentés sur les figures 9, 14 et 16 pour D constant, ont été obtenus pour les valeurs de D , m et K_l mentionnés dans le tableau suivant.

Solvant	$D \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$K_l \text{ (cm/s)}$	m	Erreur (%)
Fraction pétrolière	4.75×10^{-9}	8.98×10^{-4}	0.5	4.58
Dichloro-méthane	4.75×10^{-9}	7.98×10^{-4}	0.5	1.54
Hexane	4.75×10^{-9}	9.91×10^{-4}	0.5	8.79

Nous remarquons une bonne concordance dans le cas du dichloro-méthane et le fraction de pétrole, par contre, dans le cas de l'hexane, les écarts sont plus importants, aussi avons-nous modifié l'hypothèse qui considère que le coefficient de diffusion est constant. Ce qui nous amène à utiliser le deuxième modèle.

Ce deuxième modèle dont les résultats sont portés sur les figures 8, 10, 11, 12, 13 et 15, pour les valeurs de D , m et K_1 mentionnées dans le tableau suivant.

Solvant	D (cm^2/s)	K_1 (cm/s)	m	Facteur k	Erreur (%)
Fraction pétrolière	4.5×10^{-9}	8.98×10^{-4}	0.5	0.0459	5.026
	4.7×10^{-9}	45×10^{-4}	0.5	0.00059	4.774
	4.3×10^{-9}	8.98×10^{-4}	0.5	0.00059	5.661
Hexane	4.65×10^{-9}	28×10^{-4}	0.46	0.0165	8.520
	4.5×10^{-9}	9.91×10^{-4}	0.5	0.0165	9.00
Dichloro-méthane	4.5×10^{-9}	7.98×10^{-4}	0.5	0.0165	4.425

Le choix des paramètres était très difficile, la méthode d'estimations successives dans un problème pareil à 5 variables n'est pas une méthode exacte utilisable. Nous étions devant l'obligation de faire des dizaines d'estimations. Nous avons choisi quelques unes qui apparaissent bonnes. Elles sont portées sur les figures 8 à 16.

A partir des résultats obtenus l'hypothèse de D variable reste relativement meilleure, mais pas beaucoup influente sur les résultats comme pour l'étude qui a été déjà faite dans un réacteur batch. Donc, on peut se contenter de la première hypothèse pour le lit fixe.

La grande difficulté trouvée dans cette étude et qui est d'une grande importance est à notre avis due aux points suivants:

- L'aire spécifique doit être bien estimée.
- La porosité du lit varie d'un essai à un autre et même durant l'expérience.
- Le nombre de points expérimentaux doit être plus important pour mieux estimer les dérivées et pouvoir utiliser le programme de réajustement, afin de remédier au problème des estimations successives.

V. 6 - Profils expérimentaux et simulés de quantité de soluté récupérée dans le solvant

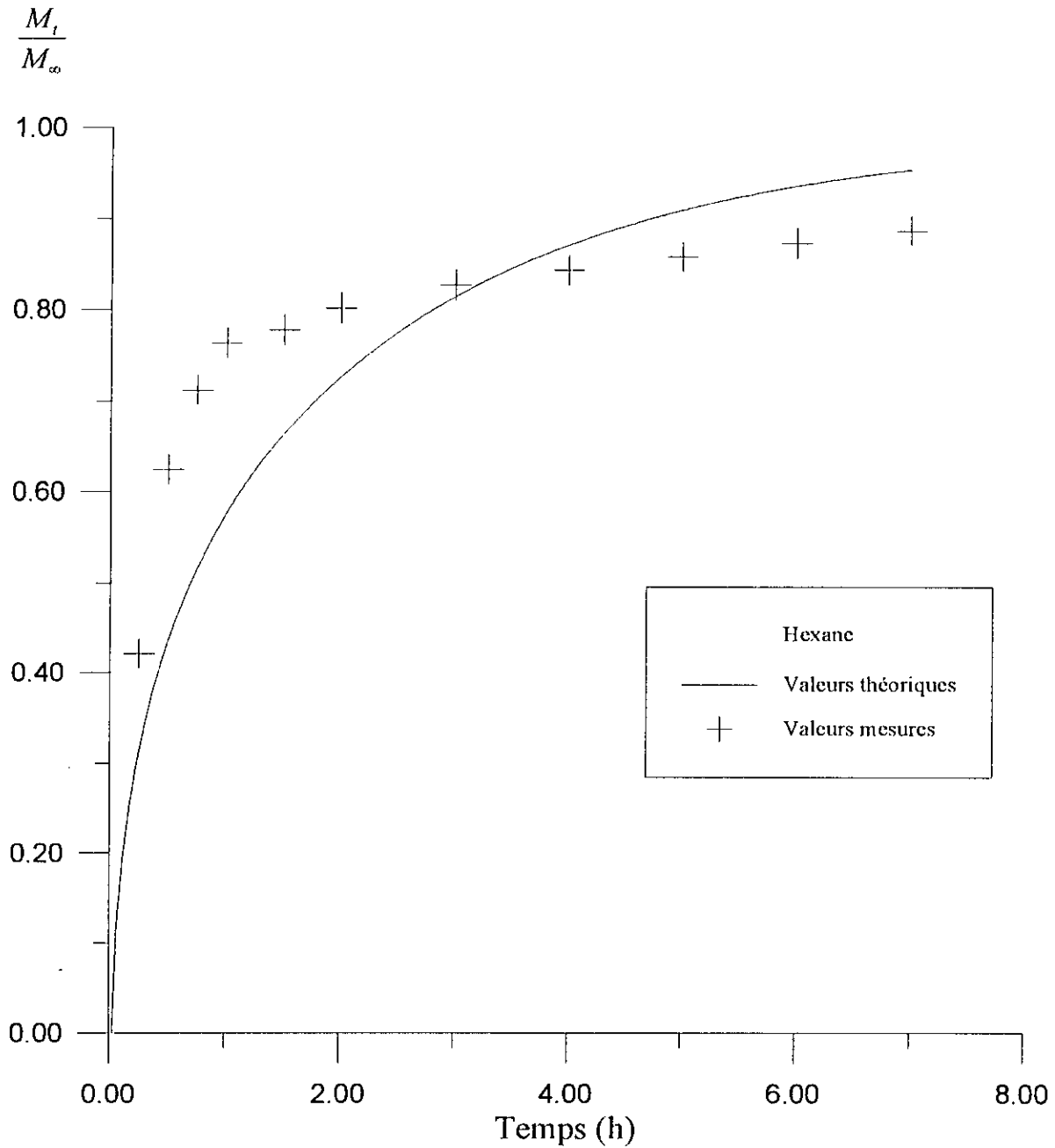
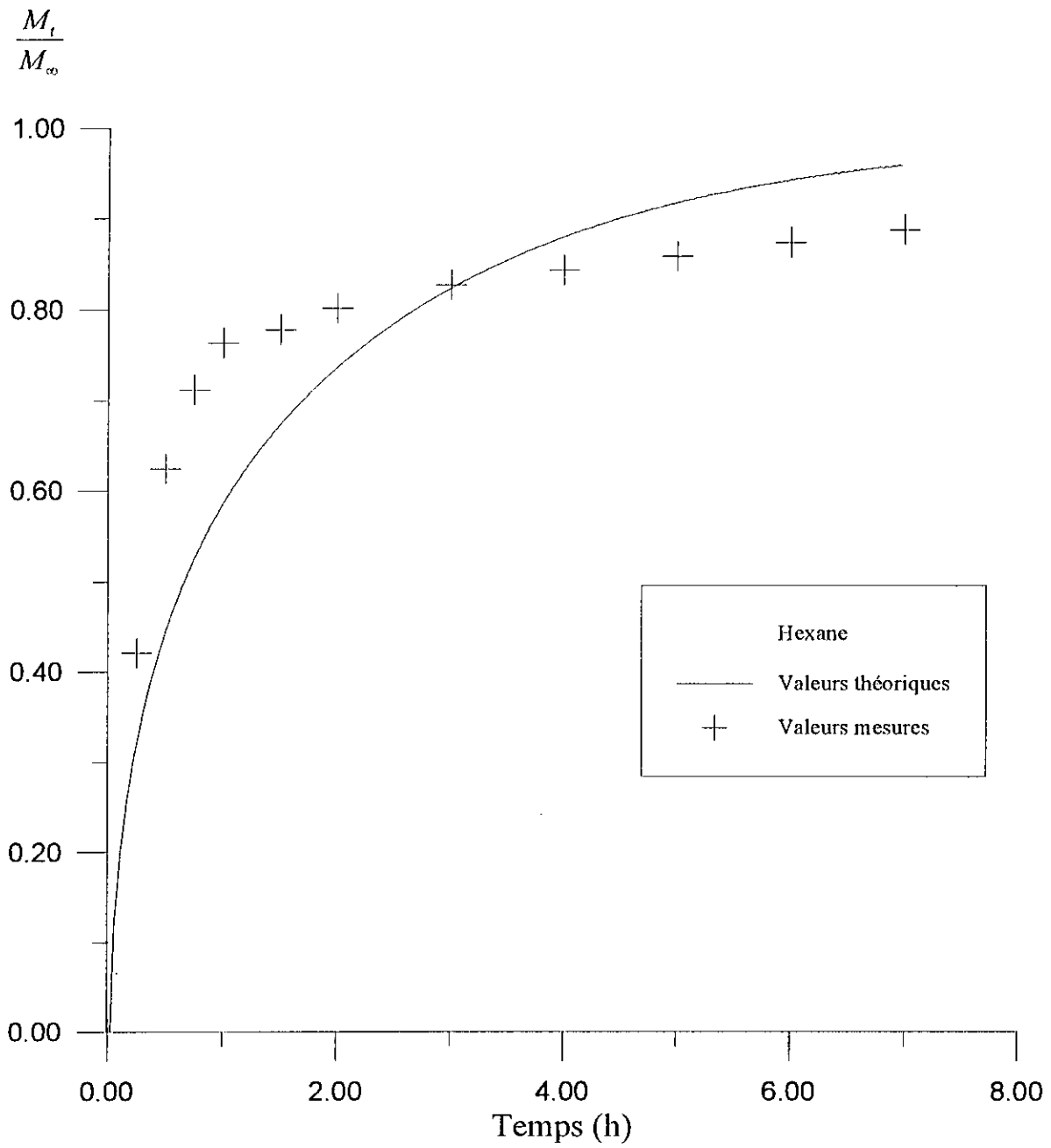


Figure - 8.

*Figure - 9.*

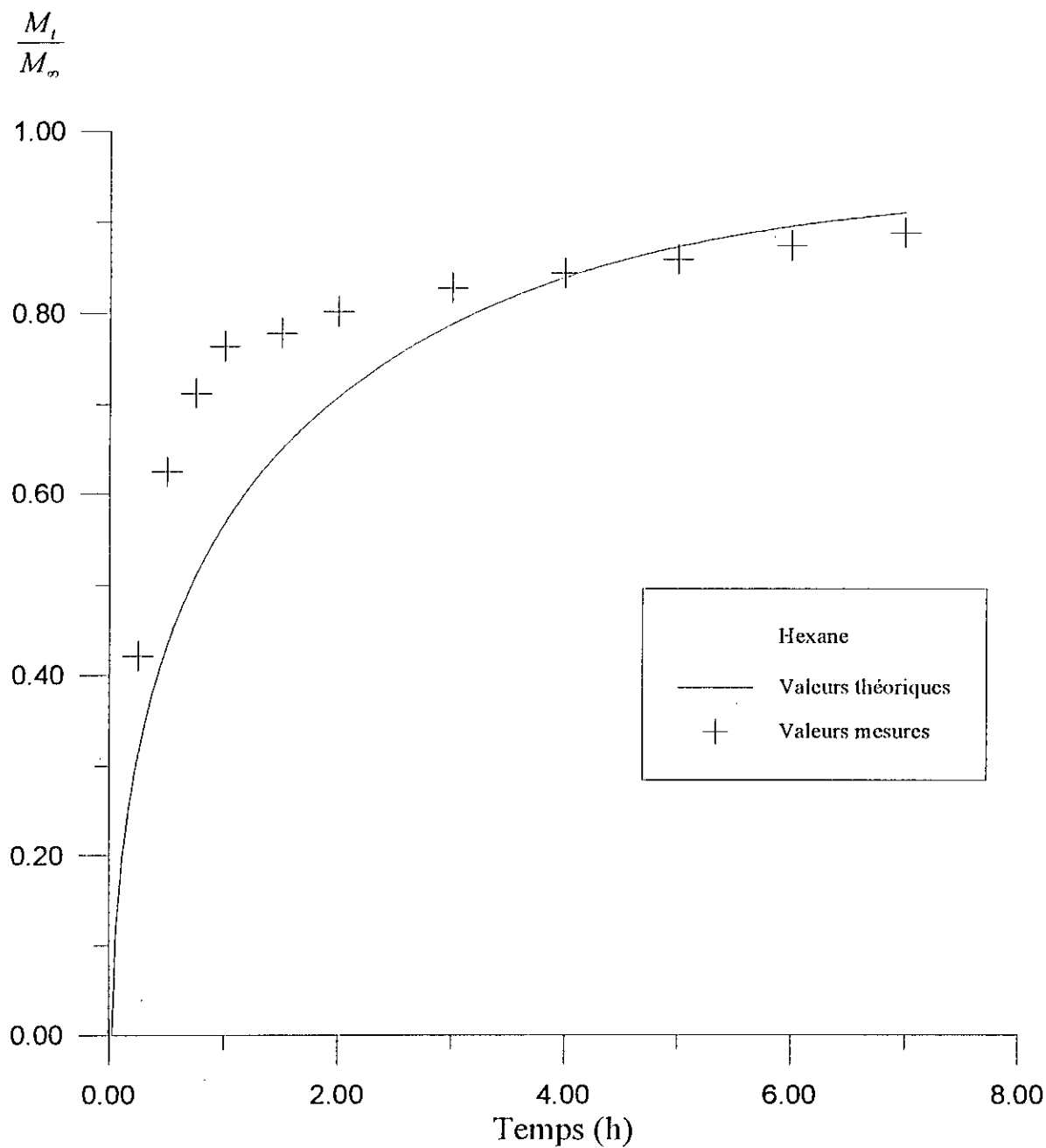
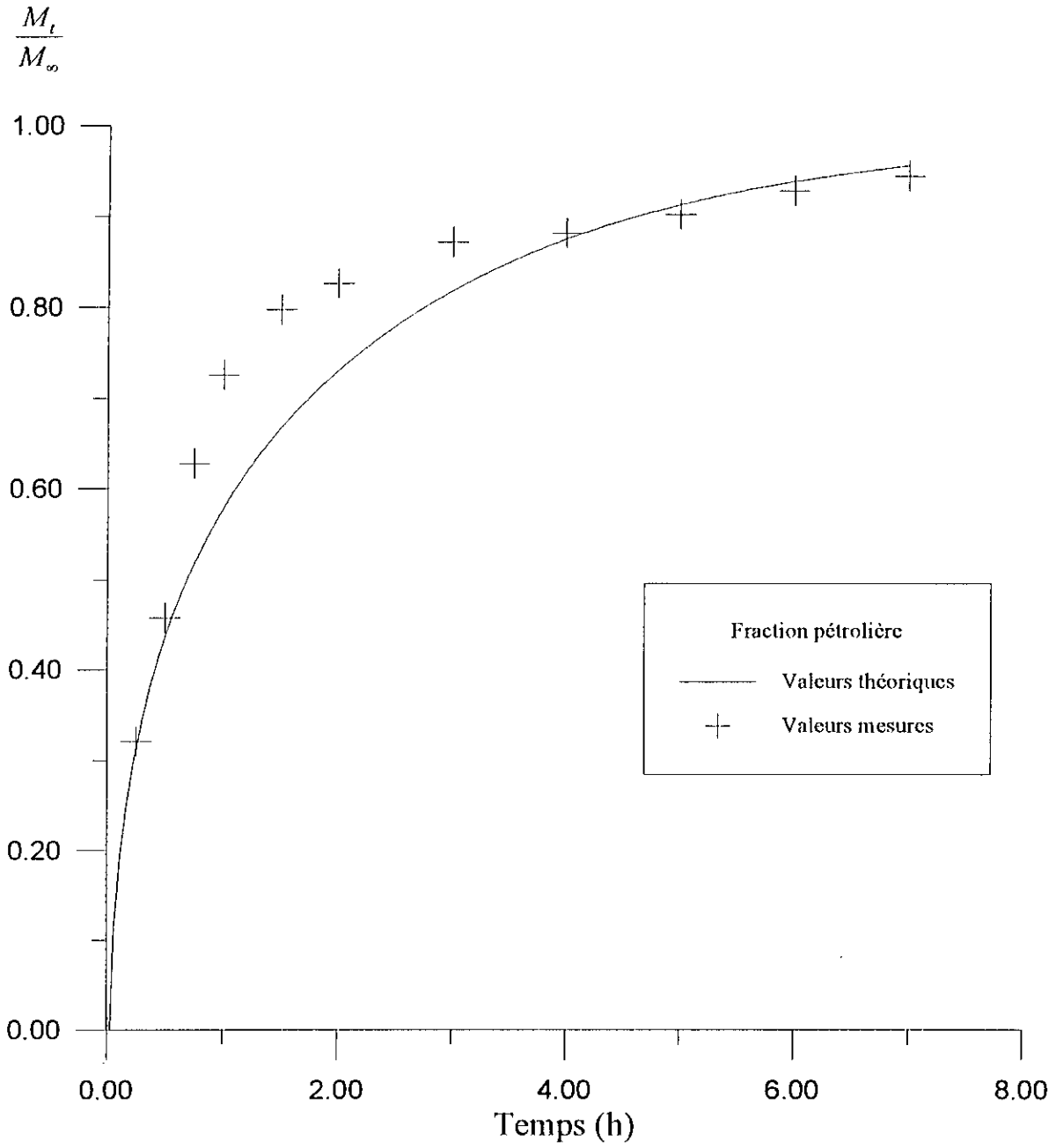
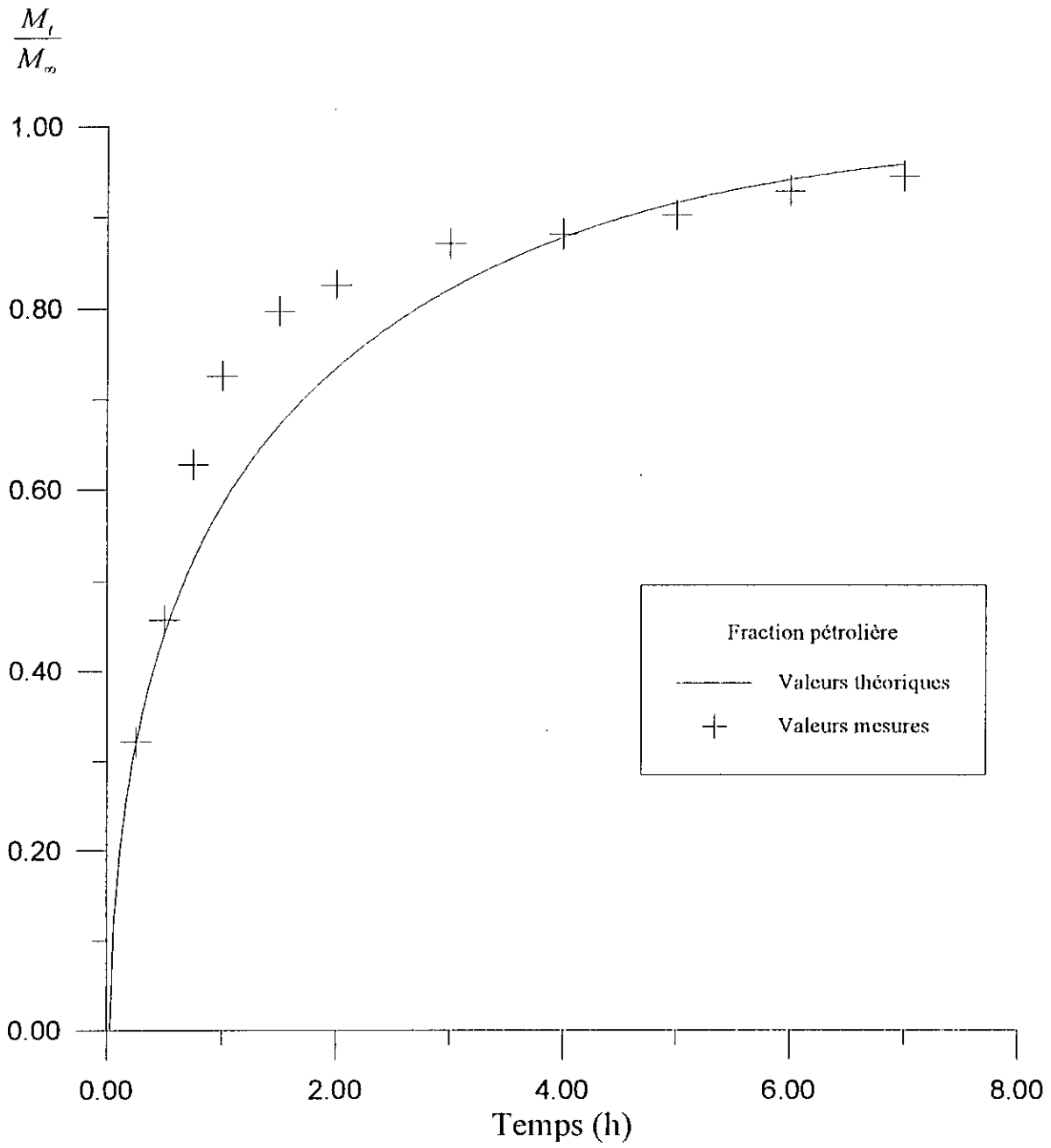


Figure - 10.

*Figure - 11.*

*Figure - 12.*

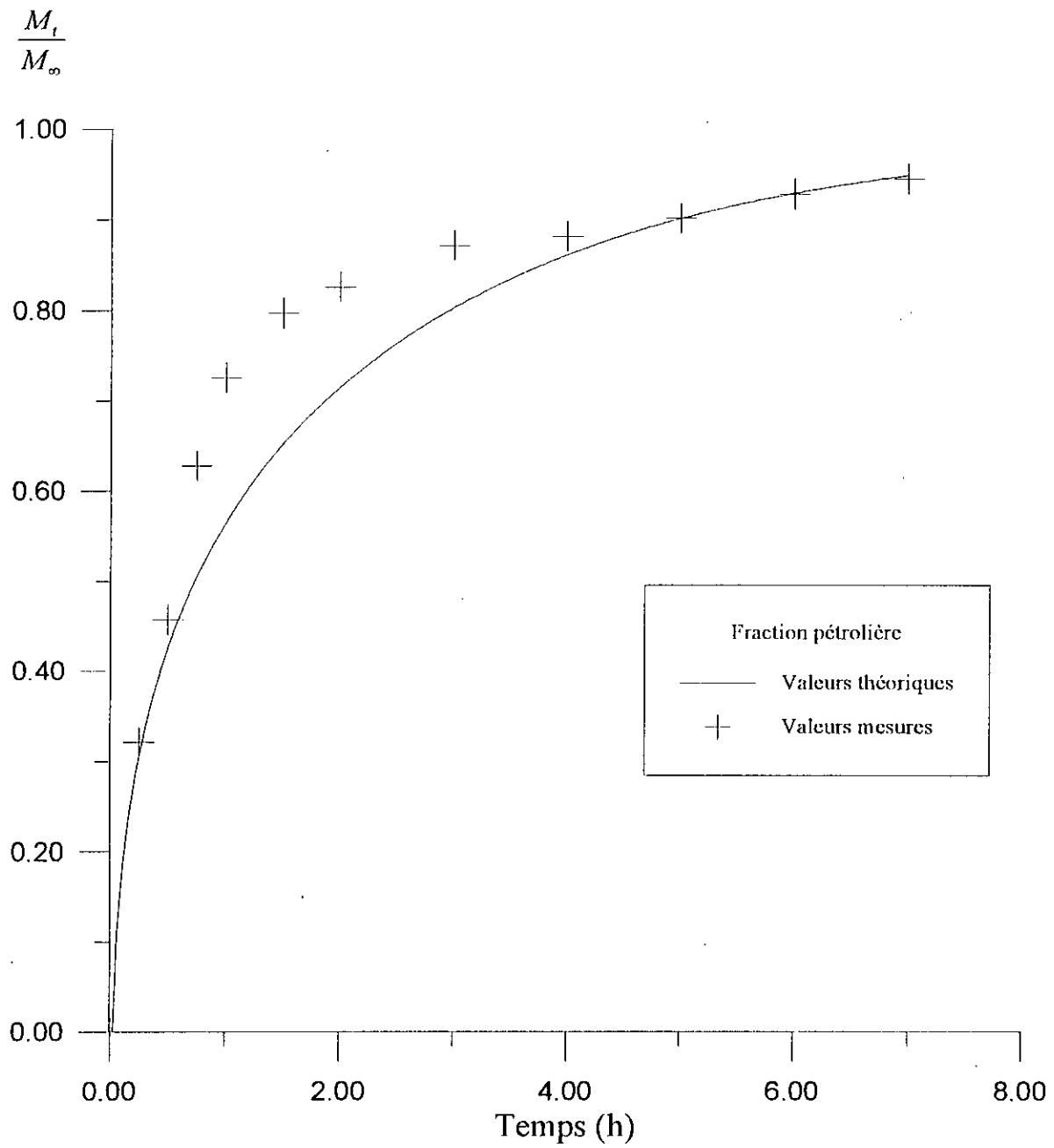


Figure - 13.

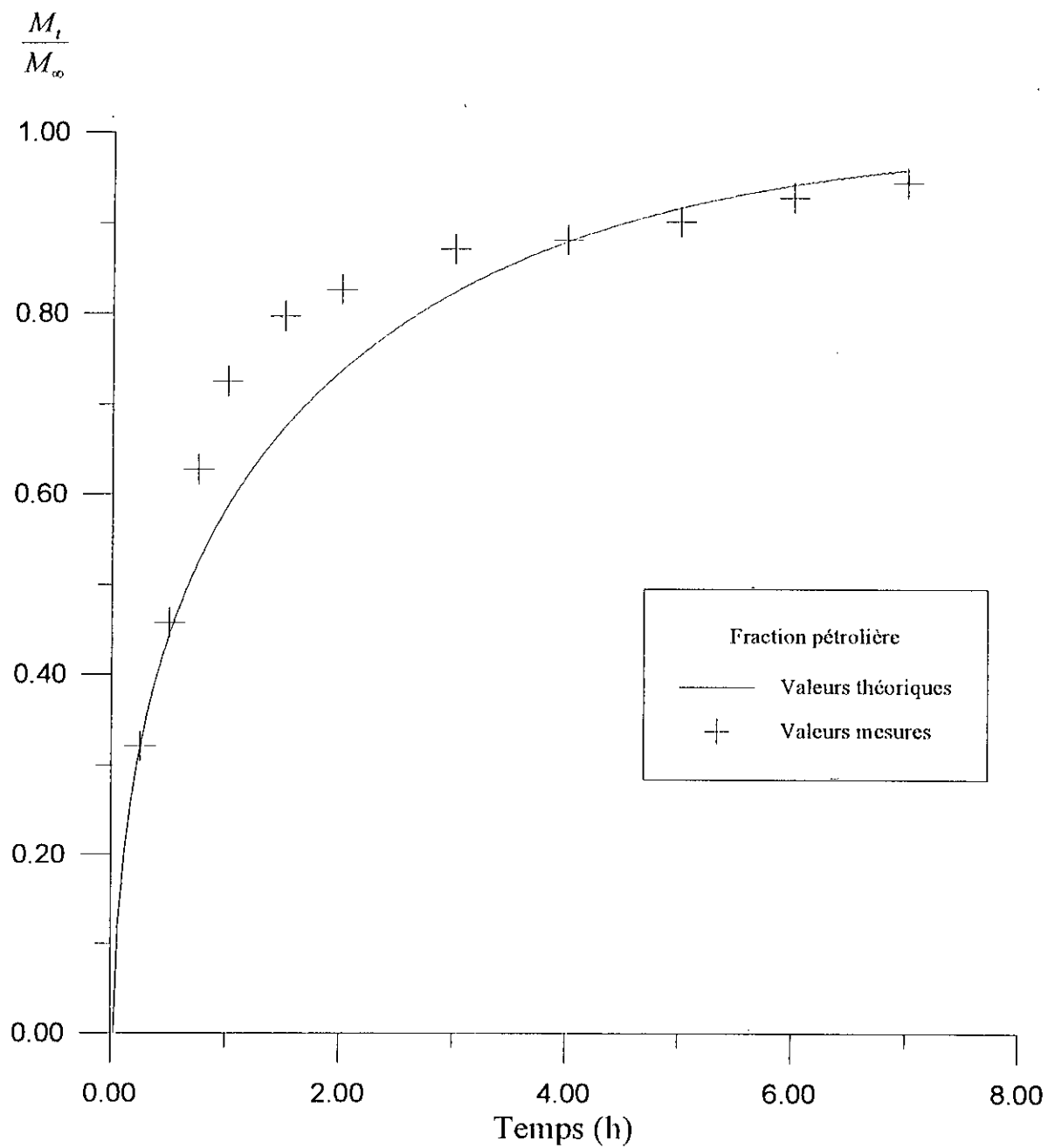


Figure - 14.

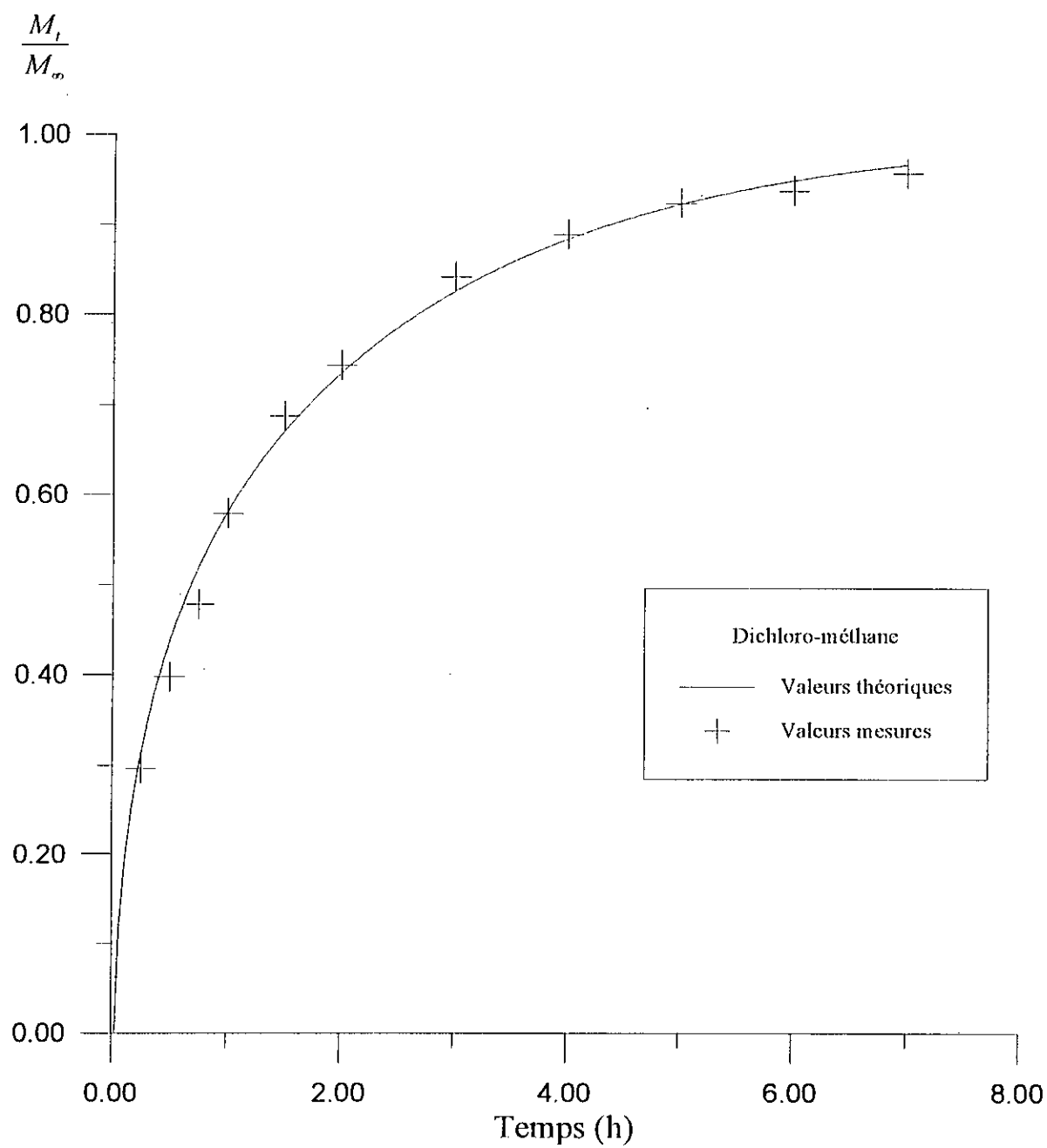


Figure - 15.

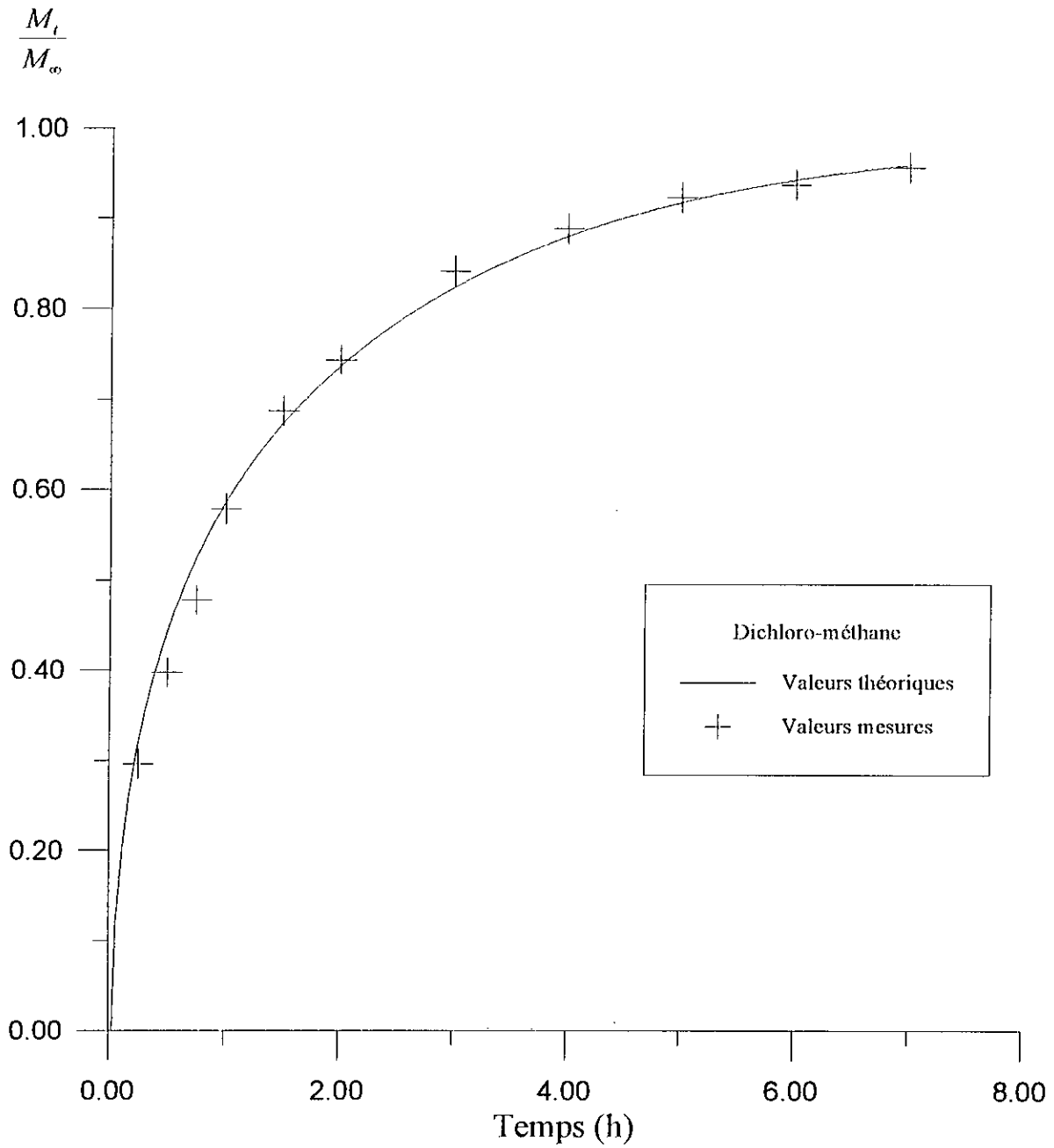


Figure - 16.

Conclusion

Lors de la modélisation de l'extraction en général et de l'extraction de concrète de produits végétaux en particulier, l'étude des données de base présente un intérêt fondamental. Parmi ces derniers on cite: l'aire spécifique du solide poreux, la porosité du lit, pour notre cas, qui conditionne les paramètres du problème.

La détermination des ces paramètres reste très approximative du fait du manque d'informations nécessaires et de la difficulté de quantifier d'une façon précise les paramètres influents le calcul des données de base. Le travail reste énorme et doit, à notre avis, s'orienter en ce sens en premier lieu et à la modélisation, de même importance, en second lieu.

Toutefois, après une estimation des ces données des base, nous avons optimisé les paramètres du modèle qui est le but de cette étude de transfert de matière. Ces paramètres ne sont autres que les termes d'échange de soluté afin d'accéder aux performances de l'extracteur à lit fixe en terme de transfert de matière.

Nous proposons donc, pour une meilleure approche du module de réajustement, d'effectuer le maximum de mesures expérimentales, pour pouvoir utiliser la méthode de Gauss-Newton. Dans le cas contraire, il faut penser à une autre méthode, qui incrémenterait les paramètres jusqu'aux valeurs optimales.

Nomenclature

a	Aire spécifique (L^2)
C	Concentration dans la phase solide (ML^{-3})
D	Coefficient de diffusion (L^2T^{-1})
Eps	Précision imposée
Err	Erreur relative
F	Flux de transfert (MT^{-1})
F_0	Nombre de Fourier
hl	Le pas sur la distance
ht	Le pas sur le temps
i	Indice de la variable spatiale
j	Indice de la variable temporelle
J	Critère quadratique
K_l	Coefficient de transfert dans la phase liquide (LT^{-1})
K	Matrice de Runge-Kutta (facteur correctif)
l_2	Demi-épaisseur de la plaque plane (L)
m	Coefficient de partage
$n\ pts$	Nombre de valeurs expérimentales
N_I	Nombre de pas de discrétisation sur l'espace
N_J	Nombre de pas de discrétisation sur le temps
q	Concentration dans la phase liquide (ML^{-3})
q^*	Concentration du liquide à l'interface en équilibre avec la concentration dans le solide (ML^{-3})
t	Variable temporelle (T)

Lettres grecques

$\Delta\eta$	Intervalle de discrétisation spatiale réduite
ϕ	La concentration réduite après correction selon Runge-Kutta
τ	Temps final de contact (T)
e	Erreur entre les valeurs mesurées et les valeurs obtenues par le modèle

Exposants

(i)	Position spatiale pour le calcul des K
(t)	Position dans le temps

Indices

0	Initial
mes	Mesure
mod	Modèle
max	Maximal
min	Minimal
(i)	Position spatiale
l	Liquide libre
s	Solide sec
t	Liquide total contacté

Bibliographie

- [1] J. LEYBROS, P. FREMAUX, «Extraction solide-liquide». Techniques de l'ingénieur J 2780, J 2782, (1990).
- [2] D. DEFIVES, «Efficacité des opérations du Génie chimique». Ed.
- [3] J.CI. TRIGEASSOU, «Recherche de modèles expérimentaux assistés par ordinateur». Editions SIDIS, (1988).
- [4] Jacques COMITI, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1987).
- [5] A. RASMUSON et I. NERETNIEKS, Aiche J., Vol. 26,4, 686, (1980).
- [6] R. BUGAREL, M. HEMATI, «Cours de transfert de matière (E.N.S I.G.C)», Institut National Polytechnique de Toulouse, (1988).
- [7] A. ALLOUACHE, H.E. SAYAH, «Projet de fin d'études», E. N. P, Alger, (1995).
- [8] J.B. ROSEN, J. Chemi. Physi., Vol. 20, 3, (1952).
- [9] R. DERRICHE et R. BELABBES.

- [10] J.H. FERZIGER, M. HEMATI, «Numerical methods for engineering application», Ed. John Wiley & Sons, New York, (1981).
- [11] Mark E. DAVIS, «Numerical methods and modelling for chemical engineers», Ed. John Wiley & Sons, New York, (1984).
- [12] M. EL-HATTAB, Thèse de magister, E.N.P, Département de génie chimique, Alger, (1993).

Annexe

(*calcul de delta=inverse de hessien*gradient*)

procedure calcul;

begin

det:=h11*h22*h33+h12*h23*h13+h13*h12*h23;
det:=det-h22*sqr(h13)-h11*sqr(h23)-h33*sqr(h12);

deltax:=gradx*h22*h33+gradz*h12*h23+grady*h13*h23;
deltax:=deltax-gradz*h22*h13-gradx*sqr(h23)-grady*h12*h33;
deltax:=deltax/det;

deltay:=grady*h11*h33+gradx*h13*h23+gradz*h12*h13;
deltay:=deltay-grady*sqr(h13)-gradz*h11*h23-gradx*h12*h33;
deltay:=deltay/det;

deltaz:=gradz*h11*h22+grady*h12*h13+gradx*h12*h23;
deltaz:=deltaz-gradx*h13*h22-grady*h11*h23-gradz*sqr(h12);
deltaz:=deltaz/det;

end;

(*procedure de calcul de K*)

procedure aide(x,y,z:real);

begin

F0:=x*temps/(l2*l2);
comp:=comp+1;
j:=0;Ym:=0;Ymod[1]:=0;
for i:=1 to NI do U[i]:=1;

while J<=NJ do

begin

for r:=1 to 5 do

begin

for i:=1 to NI do K[r,i]:=0;
if r = 1 then for i:=1 to NI do W[i]:=U[i];
if r = 2 then for i:=1 to NI do W[i]:=U[i]+a21*K[1,i];
if r = 3 then for i:=1 to NI do
W[i]:=U[i]+a31*K[1,i]+a32*K[2,i];
if r = 4 then for i:=1 to NI do

W[i]:=U[i]+a41*K[1,i]+a42*K[2,i]+a43*K[3,i];
if r = 5 then for i:=1 to NI do

W[i]:=U[i]+a51*K[1,i]+a52*K[2,i]+a53*K[3,i]+a54*K[4,i];

{ ***** Calcule des K ***** }

K[r,1]:=ht*FINI(w[3],w[2]);
for i:=2 to (NI-1) do K[r,i]:= ht*FINTER(w[i+1],w[i],w[i-1]);
K[r,NI]:= ht*FINTER(w[ni],w[ni-1],w[ni-2]);

end;

j:=j+1;

```

{      *****   Calcule des nouvelles concentrations *****   }

for i:=1 to NI-1 do
W[i] := U[i]+(C1*K[1,i]+C2*K[3,i]+C3*K[4,i]+C4*K[5,i]);
Ym:=Ym-(x*a*temps*ht*1/3)*(U[NI]-U[NI-1])/(l2*hl);
W[NI]:= (y*l2*hl*Ym+1/3*x*W[NI-1])/(y*z*l2*hl+x*1/3);

writeln('j=',j);
writeln(ch,j/36:3:4,'      ',3*Ym:3:4);
writeln(j/36:3:4,'      ',3*Ym:3:4);

{      *****   };
for i:= 1 to npts do
  if j=h[i] then
    begin
      Ymod[i]:=3*Ym;
      writeln('Ymod['',i,']=',Ymod[i]);
    end;

  for i:=1 to NI do
    U[i]:=W[i];

end;
end;

      (*programme principale*)

begin

writeln('le temps final:temps');
readln(temps);
writeln('donner moi la valeur : NJ');
readln(nj);
writeln('donner moi la valeur: NI');
readln(ni);
writeln('precision?');
readln(precision);
comp:=0;
      (*données temporelles*)
Donnees ;
clrscr;
writeln('donner moi la valeur de D2:D2');
readln(D);
writeln('donner moi la valeur de kl2:kl2');
readln(kl2);
writeln('donner moi la valeur de m2:m2');
readln(m2);
hl:=1/(NI-1);ht:=1/NJ;
assign(ch,'resul2.dat');
rewrite(ch);

AIDE(D2,kl2,m2);
critini:=critere;
for i:=1 to npts do
  Ymod2[i]:=Ymod[i];
crit2:=critere;
writeln('donner moi la valeur de D:D');
readln(D);

```

```

writeln('donner moi la valeur de kl :kl');
  readln(kl);
writeln('donner moi la valeur de m:m');
  readln(m);

AIDE(D,kl,m);
  critini:=critere;
  if crit2<=critini then
    begin
      critini:=crit2;
      for i:=1 to npts do
        begin
          Ymod1[i]:=Ymod[i];
          Ymod[i]:=Ymod2[i];
          Ymod2[i]:=Ymod1[i];
        end;
      D1:=D;kl1:=kl;m1:=m;
      D:=D2;kl:=kl2;m:=m2;
      D2:=D1;kl2:=kl1;m2:=m1;
    end;
test:=1;
while (test>precision) and (D<>D2) and (kl<>kl2) and (m<>m2) do
  begin

    DERIVEES;
    calcul;

    mu:=1;
    x:=D-mu*deltax;
    y:=kl-mu*deltay;
    z:=m-mu*deltaz;
    D2:=D;kl2:=kl;m2:=m;
    for i:=1 to npts do Ymod2[i]:=Ymod[i];
    AIDE(x,y,z);
    crit:=critere;

    (*test de convergence*)
    while (crit>critini) do
      begin
        mu:=mu/2;

        x:=D-mu*deltax;
        y:=kl-mu*deltay;
        z:=m-mu*deltaz;
        aide(x,y,z);
        crit:=critere;
      end;

      D:=D-mu*deltax;
      kl:=kl-mu*deltay;
      m:=m-mu*deltaz;

      critini:=crit;
      test:=(sqr(mu*deltax)+sqr(mu*deltay)+sqr(mu*deltaz));
      test:=sqr(test/(sqr(D)+sqr(kl)+sqr(m)));
    end;}
for i:=1 to npts do
  begin
    write('Ymod[' ,i ,']=',Ymod[i]:3:4);
    writeln('      Ymes[' ,i ,']= ',Ymes[i]:3:4);
  end;
writeln('D=',D,'      ','kl=',kl,'      ','m=',m);
writeln('critini=',critini:3:4);
end.

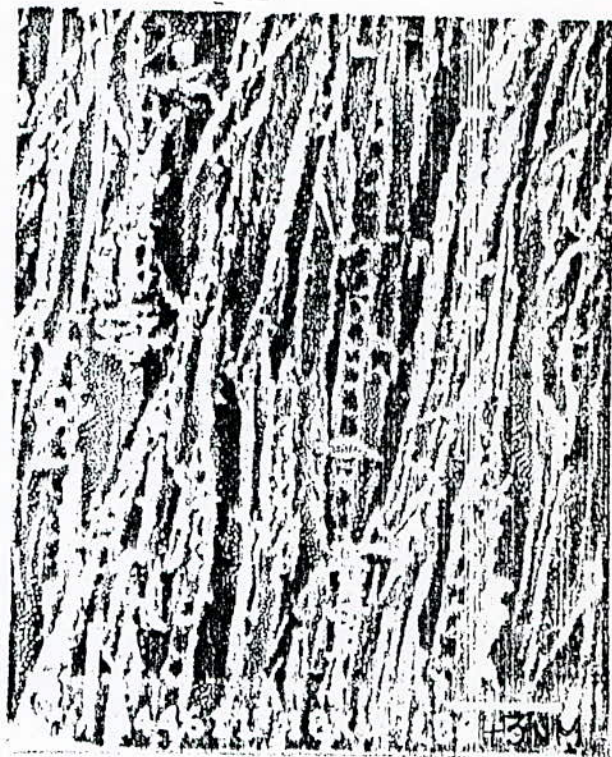
```

Les photos faites par El-HATTAB sur la sciure de bois à fin de détecter
les pores sur plaques agrandissement.

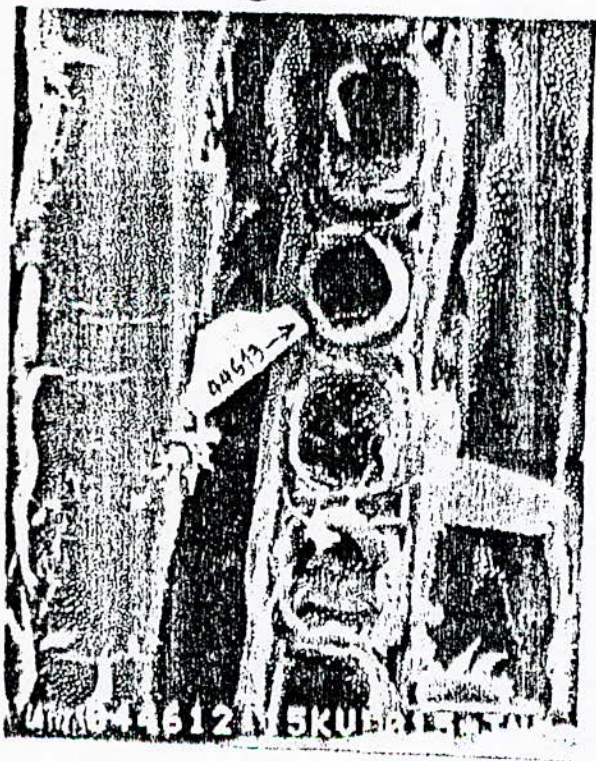
a



b



c



d

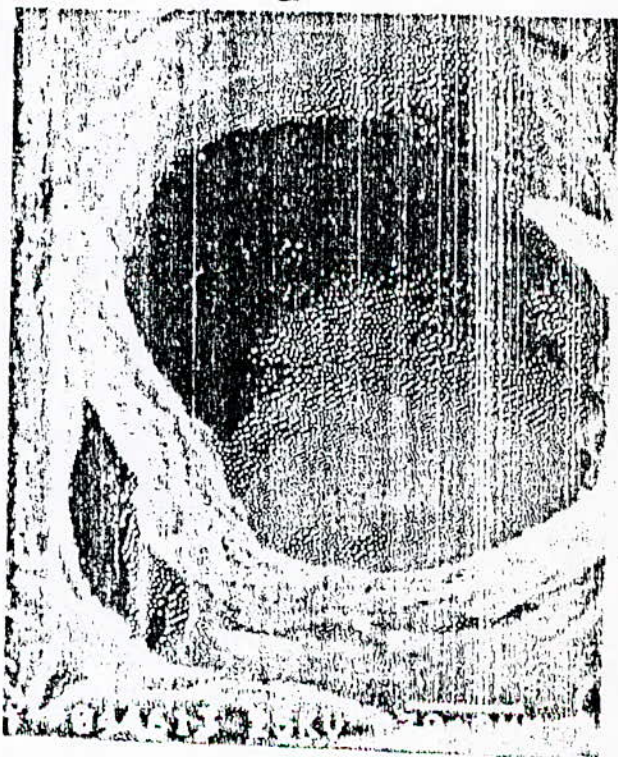
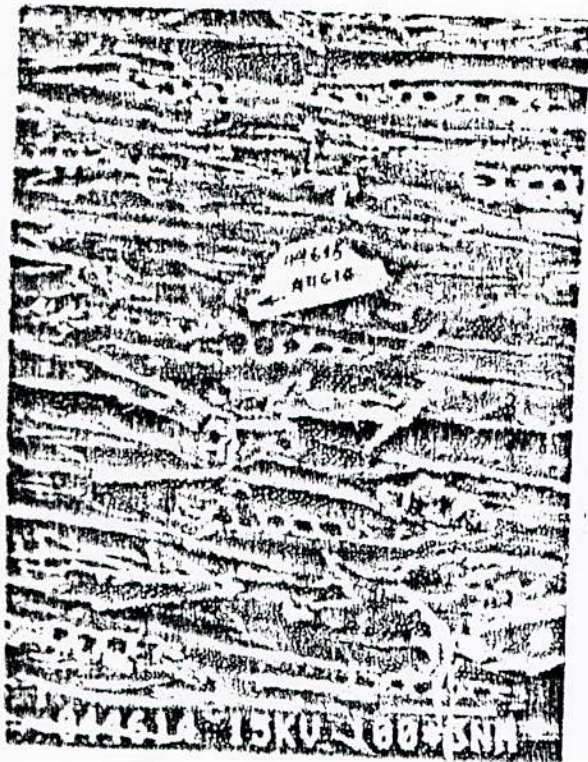
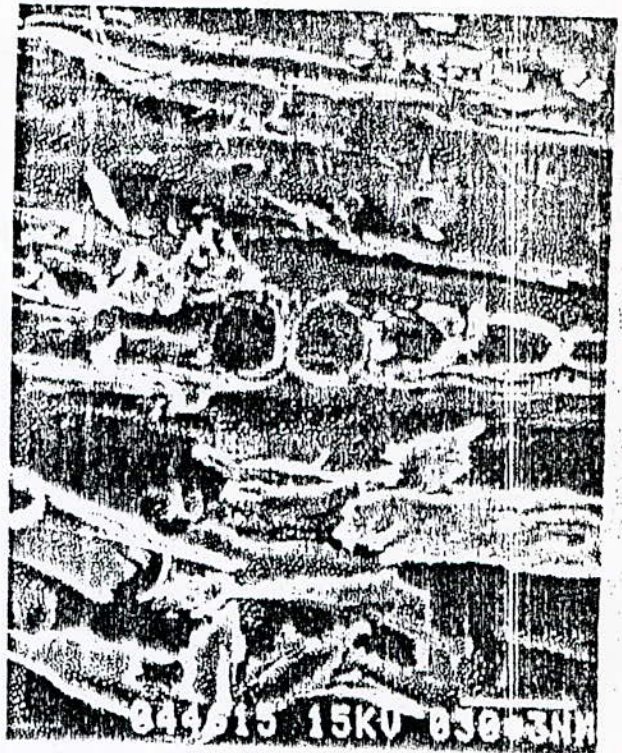


Photo El-HATTAB sur la sciure de bois à fin de détecter les pores sur plaques agrandissement.

e



f



g



h



Figure 1. Micrographs of the surface of the polymer film prepared at various temperatures.

Programme avec réajustement

```
(*extraction solide-liquide sur un lit fixe:estimation de coefficient de
diffusion,de coefficient d'equilibre et de coefficient de transfert
dans la phase liquide par la methode de gauss- newton*)
program newsteck(input,output);

{$N+}
  (*définition du type et des variables*)
  type
    vecteur=array[1..20]of extended;
    vecteur1=array[0..20]of extended;
    vecteur2=array[0..20]of integer;
    matrice=array[1..5,1..20]of extended;
  const
    l2=0.015;a=200;
    C1=0.11574;C2=0.54893;C3=0.53533;C4=-0.2;
    a21=0.25;
    a31=0.09375;a32=0.28125;
    a41=0.87938;a42=-3.2772;a43=3.32089;
    a51=2.0324;a52=-8;a53=7.17349;a54=-0.2059;
  var
    crit,crit2,critini,gradx,grady,gradz:extended;
    comp,npts,r,i,j,ni,nj:integer;
    h1,ht:extended;
    mu,Ym:extended;
    h11,h12,h13,h22,h23,h33:extended;
    det,deltax,deltay,deltaz:extended;
    F0,D2,D1,D,kl,k11,k12,m,m1,m2,x,y,z:extended;
    delta,tal:extended;
    Ymes,Ymod,Ymod2,Ymod1:vecteur1;
    U,W:vecteur;
    H:vecteur2;
    precision,test:extended;
    K:matrice;
    ch:text;
      (*entree des donnees*)

  procedure donnees;

    var
      i:integer;

    begin
      writeln('ENTREES DES DONNEES AU CLAVIER: ');
      writeln('NOMBRE DE POINTS?');
      readln(npts);
      writeln('donner moi les valeurs de h,Ymes?');
      for i:=0 to npts-1 do
        begin
          write('h[' ,i, ']= ');
          readln(h[i]);
          write('Ymes[' ,i, ']= ');
          readln(Ymes[i])
        end;
      end;

  (*fonction de calcul des coefficients k*)
```

```

function FINI (B2,B1:real):real;
  var
    F1:real;
  begin
    F1:=0;
    F1:=F1+2*F0*(B2-B1)/(3*h1*h1);
    FINI:=F1;
  end;

```

```

function FINTER(B1,B2,B3:real):real;
  var
    F2:real;
  begin
    F2:=0;
    F2:=F2+F0*(B1-2*B2+B3)/(h1*h1);
    FINTER:=F2;
  end;

```

(*fonction de calcul du critere quadratique*)

```

function critere:real;
  var
    i:integer;crit:real;
  begin
    crit:=0;
    for i:=0 to npts-1 do
      begin
        crit:=crit+sqr(Ymes[i]-Ymod[i]);
        critere:=crit;
      end;
    end;
  end;

```

{ ***** Procedure de calcul de hessien et de gradient ***** }

```

procedure derivees;
  var
    i:integer;
    err:real;
    sD,skl,sm:real;
  begin
    gradx:=0;grady:=0;gradz:=0;
    h11:=0;h12:=0;h13:=0;
    h22:=0;h23:=0;h33:=0;tal:=0;
    for i:=1 to npts do
      begin
        err:=Ymes[i]-Ymod[i];
        tal:=tal+abs(err);
        sD:=(Ymod2[i]-Ymod[i])/(D2-D);
        skl:=(Ymod2[i]-Ymod[i])/(kl2-kl);
        sm:=(Ymod2[i]-Ymod[i])/(m2-m);

        gradx:=gradx-2*err*sD;
        grady:=grady-2*err*skl;
        gradz:=gradz-2*err*sm;

        h11:=h11+2*sqr(sD);
        h12:=h12+2*sD*skl;
        h13:=h13+2*sD*sm;
        h22:=h22+sqr(skl);
        h23:=h23+2*skl*sm;
        h33:=h33+sqr(sm)
      end;
    end;
  end;

```