

## Tables des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Introduction</b>  | <b>2</b>  |
| 1.1. Contexte, but et résumé  | 2         |
| 1.2. Description du système et sécurité   | 3         |
| 1.3. Modèle   | 4         |
| 1.4. Expérience RC02705   | 4         |
| 1.5. Signaux de sortie  | 5         |
| 1.5.1. $m_{C_2H_4} _{in}$ : masse de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ajouté au réacteur | 5         |
| 1.5.2. Q <sub>R</sub> : chaleur développée dans le réacteur                           | 7         |
| 1.6. Optimisation   | 7         |
| <b>2. Résultats&amp;Discussions</b>   | <b>8</b>  |
| 2.1 Optimisation avec k <sub>3</sub> =0   | 8         |
| 2.2. Analyse de sensibilité   | 9         |
| 2.3. Découplage C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /Q <sub>R</sub>                         | 12        |
| 2.4. Solutions analytiques  | 13        |
| 2.5. Sensibilité paramétrique   | 16        |
| <b>3. Conclusion</b>  | <b>19</b> |
| <b>4. Références</b>  | <b>19</b> |
| Appendice A : nomenclature  | 19        |
| Appendice B : dérivation des solutions analytiques                                    | 21        |

## 1. Introduction

### 1.1. Contexte, but et résumé

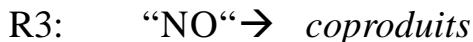
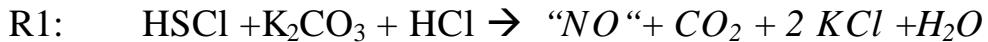
Le projet prévoyait initialement d'approfondir une étude existante [1] sur un réacteur semi-batch industriel sur lequel des expériences RC1 (RC1 de Mettler Toledo) avaient été conduites afin de permettre le développement d'un modèle. Des données IR sur le système réactif sont disponibles et n'avaient pas été utilisées. Le but initial était alors de combiner les informations calorimétriques et IR afin d'améliorer l'estimation des paramètres du modèle. Plusieurs méthodes ont été envisagées. La 1<sup>ère</sup> méthode nécessitait l'utilisation du software gPROMS qui permet justement d'estimer les paramètres d'un modèle. La 2<sup>ème</sup> méthode proposait d'utiliser un algorithme d'optimisation très puissant, l'algorithme génétique. Une étude de l'EPFZ [2] a permis de développer une toolbox sur matlab. Il était prévu que je m'y rende 2 jours. Au cours du projet certains problèmes rencontrés ainsi que l'indisponibilité du contact de l'EPFZ, un des auteurs de [2], ont rendu le déplacement à Zürich impossible.

Mon travail a consisté dans une 1<sup>ère</sup> phase à comprendre le système réactif qui est relativement complexe. Dans une 2<sup>ème</sup> phase il s'agissait de comprendre le code de l'assistant, ce qui tenu compte de mon expérience préalable de matlab limitée s'est avéré assez lent et difficile. Dans une 3<sup>ème</sup> phase j'ai pu commencer à modifier seul le code de l'assistant afin d'estimer les paramètres par différentes optimisations. Lors de ces optimisations c'est là que le problème principal a été rencontré. La difficulté a été d'optimiser correctement et de trouver un optimum global. Dans un premier temps on a pensé avoir affaire à des optimums locaux. Pour cette raison une analyse de sensibilité a été menée afin de trouver de bonnes conditions initiales. En fait il s'est avéré que le problème venait du fait de vouloir estimer trop de paramètres avec trop peu d'informations. Ceci m'a amené sur la fin de mon projet à m'intéresser à des questions tel que solutions analytiques et matrice de sensibilité.

Le système modélisé étant décrit de manière exhaustive dans [1] je me contenterai de rappeler les idées de base et décrirai plus en détail les résultats de mes optimisations.

## 1.2. Description du système et sécurité

Le système réactif se compose de 3 réactions. On est sûr que R1 (1<sup>ère</sup> réaction) et R2 (2<sup>ème</sup> réaction) se passent. R3 (3<sup>ème</sup> réaction) est une hypothèse afin de modéliser des réactions secondaires du "NO".



R1 est instantanée. R2 et R3 ont la cinétique suivante :

$$r_2 = k_2 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot n_{\text{"NO"}} \quad (1)$$

$$r_3 = k_3 \cdot n_{\text{"NO"}} \quad (2)$$

Le système réactif se présente sous la forme d'un semi-batch (figure 1). Il est décrit en détail dans [1]. Le point important est que le "NO" (un composé contentant une fonction oxyde d'azote) s'accumule du fait que sa consommation est plus lente que sa production ( $R_2 > R_3$ ). Ce composé est instable et se décompose facilement. Si ce composé s'est trop accumulé, sa concentration peut-être suffisamment élevée pour qu'en cas de décomposition l'élévation de température soit suffisante pour faire exploser le réacteur. Pour faire face à ce problème on utilise un réacteur semi-batch et on ajoute lentement les réactifs de R1 pour éviter l'accumulation de "NO". De ce fait la performance est pauvre et les marges de sécurité ne sont pas connues. Pour palier à ce problème un modèle a été développé afin de prédire la concentration de "NO".

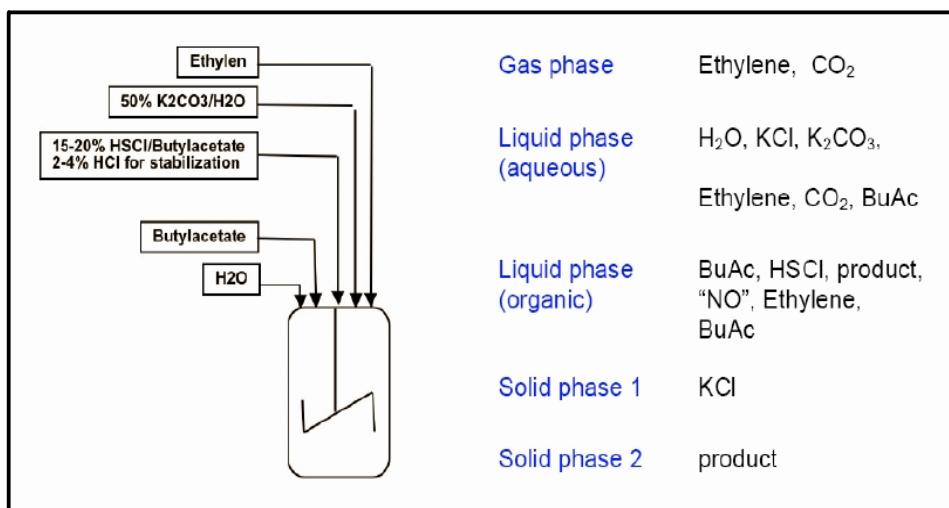


Figure 1 : système réactif

### 1.3. Modèle

Le modèle peut-être vu selon la figure 2. Ce qu'il faut retenir est que le modèle est constitué de 2 équations différentielles ((3) et (4)) décrivant la consommation du nombre de mole de  $C_2H_4$  par R2 ( $n_2$ ) et la consommation du nombre de mole de "NO" par R3 ( $n_3$ ). A noter que "NO" est également consommé par R2. Les paramètres du modèle sont les constantes cinétiques ( $k_{1,2,3}$ ), les enthalpies de réactions ( $\Delta H_{1,2,3}$ ) et les constantes de solubilité ( $H_x$ ). Ce modèle permet de simuler des variables tel que la chaleur développée dans le réacteur ( $Q_R$ ) ou encore la masse d'éthylène ajouté au réacteur ( $m_{C_2H_4}|_{in}$ ) qui pourront être comparées à leurs valeurs expérimentales. Les paramètres peuvent être modifiés pour mieux fitter la simulation aux valeurs expérimentales.

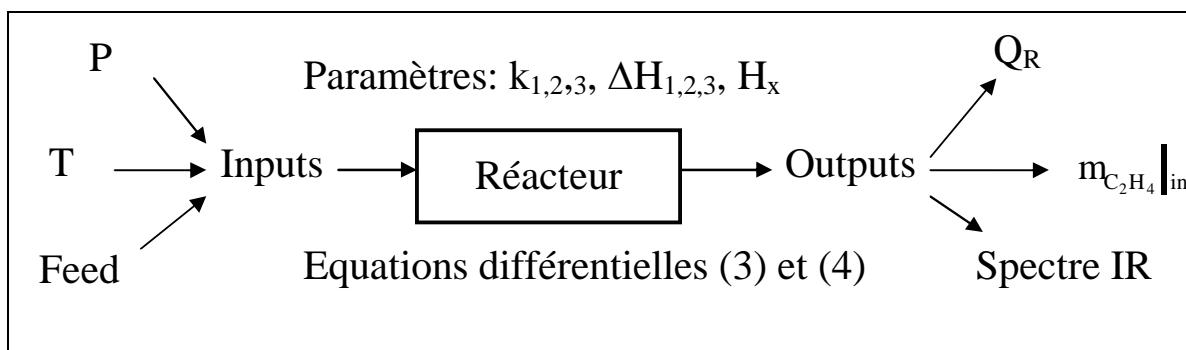


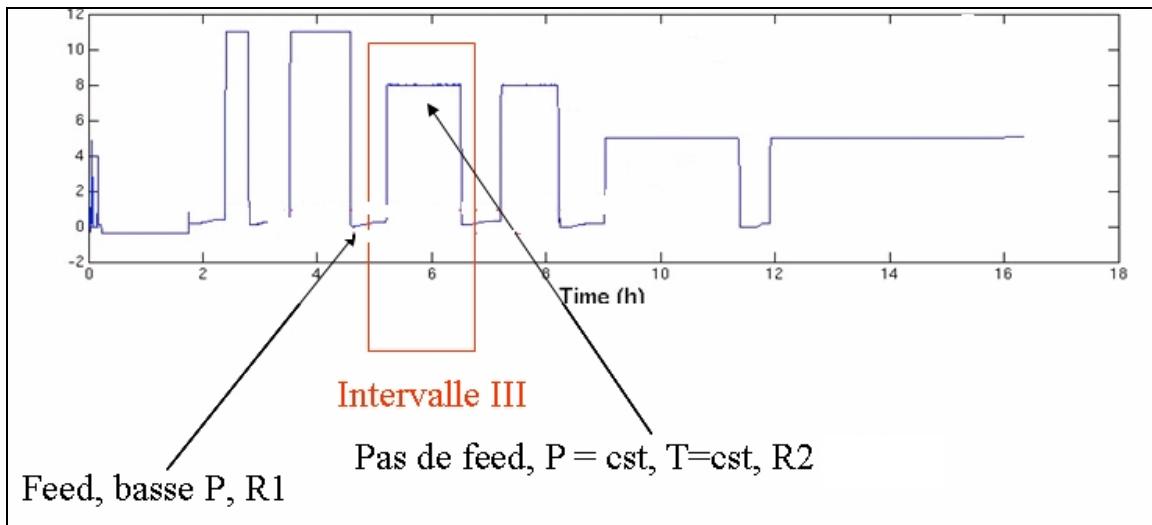
Figure 2 : Modèle du système réactif

$$\dot{n}_2 = k_2 \cdot P_{C_2H_4} \cdot (n_{HSCl,in} - n_2 - n_3) \quad (3)$$

$$\dot{n}_3 = k_3 \cdot (n_{HSCl,in} - n_2 - n_3) \quad (4)$$

### 1.4. Expérience RC02705

La figure ci-dessous (figure 3) montre le principe de base de l'expérience RC02705. Le but principal est de découpler la réaction R1 de la réaction R2. Pour ce faire on fait subir plusieurs cycles au réacteur. 1 cycle est composé d'un intervalle à basse pression durant lequel on ajoute les réactifs de R1 et d'un intervalle à haute pression dans lequel on contrôle la pression par un ajout de  $C_2H_4$ . Durant les intervalles à haute pression l'ajout des réactifs de R1 est stoppé.



## 1.5. Signaux de sortie

Les 2 signaux de sortie expérimentaux (outputs) qu'on simule pour estimer les paramètres du modèle sont la masse d'éthylène ( $m_{C_2H_4}|_{in}$ ) ajouté au réacteur mesurée par une balance et la chaleur de réaction ( $Q_R$ ) mesurée par calorimétrie selon l'expérience RC02705.

### 1.5.1. $m_{C_2H_4}|_{in}$ : masse de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ajouté au réacteur

$$m_{C_2H_4}|_{in} = n_{C_2H_4}|_{in} \cdot M_{C_2H_4} \quad (5)$$

$$n_{C_2H_4}|_{in} = (n_2 - n_2(0)) + n_{C_2H_4}|_g + n_{C_2H_4}|_{org} + n_{C_2H_4}|_{aq} + n_{C_2H_4}^0 + n_{C_2H_4}^{fuite} \quad (6)$$

Le premier bloc (bleu) correspond au nombre de mole de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> qui réagit dans l'intervalle. Le premier terme de ce bloc ( $n_2$ ) correspond au nombre de mole de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> qui a réagit depuis le début de l'expérience. Ce terme apparaît dans l'équation différentielle de la 2<sup>ème</sup> réaction. Le 2<sup>ème</sup> terme du bloc ( $n_2(0)$ ) correspond au nombre de mole de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> qui a réagit au début de l'intervalle d'intérêt, c'est-à-dire au temps  $t_0$ .  $n_2(0)$  pourrait peut-être être obtenu indirectement par  $n_{NO}$  qui est mesuré par IR. Dans toutes nos optimisations c'était un paramètre à fitter.

Le deuxième bloc (rouge) correspond au C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> déjà présent dans le réacteur, soit dans la phase gazeuse, soit dans la phase organique ou soit dans la phase aqueuse

$(n_{C_2H_4}|_g + n_{C_2H_4}|_{org} + n_{C_2H_4}|_{aq})$  et au  $C_2H_4$  perdu lors des dépressurisations et injecté lors des pressurisations ( $n_{C_2H_4}^0$ ).

Le terme  $n_{C_2H_4}^0$  n'a pas été modélisé et devra donc être considéré comme un paramètre à fitter.

$n_{C_2H_4}|_g + n_{C_2H_4}|_{org} + n_{C_2H_4}|_{aq}$  dépendent de  $P_{C_2H_4}$ . L'expression de  $P_{C_2H_4}$  est la suivante :

$$P_{C_2H_4} = P_{tot} - P_{CO_2} = cst \quad (7)$$

Seul  $P_{tot}$  est connu,  $P_{CO_2}$  n'est pas connu avec précision. Donc  $P_{C_2H_4}$  n'est pas non plus connu avec précision ce qui a pour conséquence que les trois termes  $n_{C_2H_4}|_g + n_{C_2H_4}|_{org} + n_{C_2H_4}|_{aq}$  ne sont pas exactement définis.

Pour tenir compte des ces 2 incertitudes on crée un paramètre fittable  $C_2H_4(0)$  qui sera utilisé dans toutes nos optimisations.

Le 3<sup>ème</sup> bloc (vert) a pour but de tenir compte des fuites de  $C_2H_4$  dans le système. Dans les intervalles non pressurisés on remarque un flux de  $C_2H_4$  dans le réacteur alors que cela ne devrait pas être le cas (figure 4). Cette fuite a été modélisée par une régression linéaire. La fuite obtenue est de 0.272 g/h.

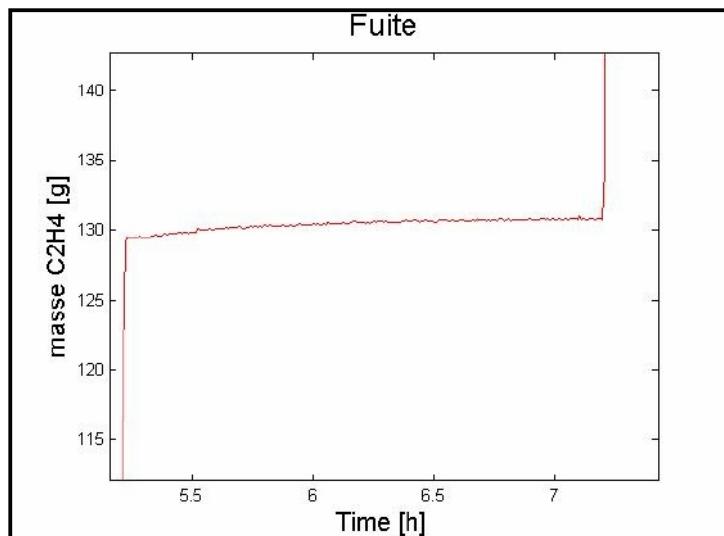


Figure 4 : fuite de  $C_2H_4$  entre les intervalles III et IV

### 1.5.2. $Q_R$ : chaleur développée dans le réacteur

$$Q_R = Q_R|_{R1} + Q_R|_{R2} + Q_R|_{R3} + \Delta Q \quad (8)$$

$Q_R|_{R1}$  est la chaleur dégagée par la 1<sup>ère</sup> réaction. Cette réaction étant découpée dans les intervalles à haute pression,  $Q_R|_{R1} = 0$ .

$Q_R|_{R2}$  est la chaleur dégagée par la 2<sup>ème</sup> réaction et est modélisée de la manière suivante :

$$Q_R|_{R2} = k_2 \cdot P_{C_2H_4} \cdot n_{NO}|_{org} \cdot (-\Delta H_2) \quad (9)$$

$Q_R|_{R3}$  est la chaleur dégagée par la 3<sup>ème</sup> réaction et est modélisée de la manière suivante :

$$Q_R|_{R3} = k_3 \cdot n_{NO}|_{org} \cdot (-\Delta H_3) \quad (10)$$

$\Delta Q$  est une constante. C'est un paramètre supplémentaire qui a pour but de fitter  $Q_R$  vers 0. Physiquement il tient compte des chaleurs non modélisées tel que pertes ou autres réactions.

### 1.6. Optimisation

L'estimation des paramètres se fait en fittant les signaux de sorties expérimentaux aux simulations. Pour ce faire on minimise la différence entre les valeurs expérimentales de  $C_2H_4$  ( $m_{C_2H_4}|_{in}$ ) et  $Q_R$  aux valeurs simulées. On peut choisir d'optimiser différentes fonctions objectives : 1 ou 2 sources, 1 ou 2 intervalles.

Par exemple si on optimise uniquement  $C_2H_4$  (1 source) sur l'intervalle III (1 intervalle), la fonction objective est la suivante :

$$Cost = \left[ (C_2H_4_{exp} - C_2H_4_{sim})^2 \right]_{III} \quad (11)$$

Prenons un autre exemple. Si on optimise  $Q_R$  et  $C_2H_4$  (2 sources) sur les intervalles III et IV (2 intervalles), la fonction objective est :

$$Cost = \left[ (QR_{exp} - QR_{sim})^2 + (C_2H_4_{exp} - C_2H_4_{sim})^2 \right]_{III} / npIII + \left[ (QR_{exp} - QR_{sim})^2 + (C_2H_4_{exp} - C_2H_4_{sim})^2 \right]_{IV} / npIV \quad (12)$$

Cette fonction objective est en fait une somme des moindres carrés qu'on minimise dans matlab à l'aide de la fonction fmincon. A noter encore que l'expression de la fonction objective les sources ne sont pas normalisées. Ceci a été fait dans toutes les optimisations réalisées. Par contre les intervalles sont normalisés par le nombre de mesures (np).

A chaque optimisation réalisée dans la partie 2. il sera explicité :

1) Quelle est la fonction objective

- 2) Quels sont les paramètres à fitter
- 3) Quels sont les paramètres fixes

## 2. Résultats & Discussions

### 2.1 Optimisation avec $k_3=0$

La première optimisation a consisté à fitter la simulation de  $C_2H_4$  et  $Q_R$  sur l'intervalle III en ne tenant compte que la 2<sup>ème</sup> réaction. On pose alors que  $k_3=0$ . Cette optimisation a de l'intérêt dans le sens que l'hypothèse faite a pour but de majorer la marge de sécurité dans le réacteur. Effectivement la 3<sup>ème</sup> réaction consomme également du "NO" faisant baisser sa concentration. En ne tenant pas compte de cette réaction (en posant  $k_3=0$ ) la simulation prédira une concentration en "NO" supérieure à la réalité. Si notre optimisation fitte correctement les 2 outputs ( $C_2H_4$  et  $QR$ ) nous aurons alors un modèle avec des paramètres permettant de simuler un procédé sûr.

Lors de cette optimisation :

1) la fonction objective est :

$$Cost = \left[ \frac{(QR_{exp} - QR_{sim})^2}{4^2} + \frac{(C_2H_4_{exp} - C_2H_4_{sim})^2}{1.5^2} \right]_{III} \quad (13)$$

- 2) les paramètres à fitter sont :  $k_2$ ,  $\Delta H_2$ ,  $n_2(0)$  et  $C_2H_4(0)$
- 3) les paramètres fixés sont :  $k_3=0$ ,  $\Delta H_3=0$ ,  $H_x$  et  $P_{CO_2}$  fixés par labmax [1]

Le résultat de cette optimisation est montré avec les 2 figures ci-dessous (figures 5 et 6) :

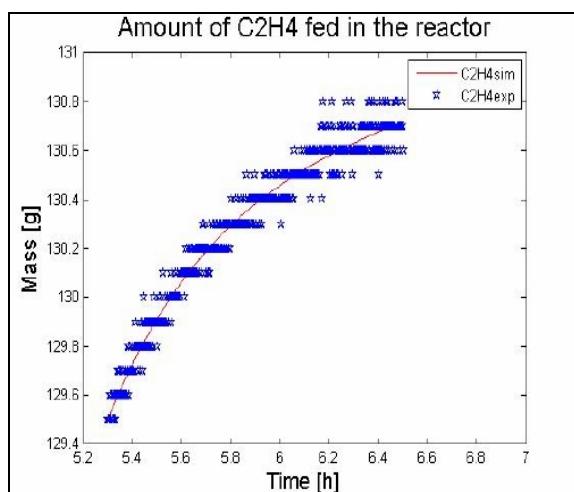


Figure 5 : optimisation de  $C_2H_4$  du modèle sur l'intervalle II

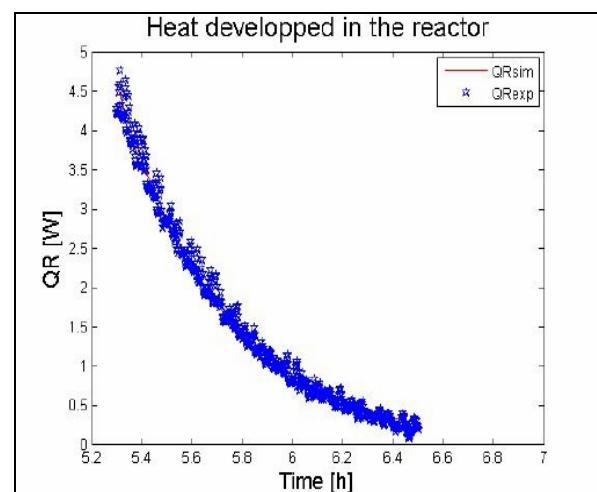


Figure 6 : optimisation de  $Q_R$  du modèle sur l'intervalle III

Le fit est parfait. La même optimisation a été faite sur l'intervalle IV. Le fit réalisé est tout aussi bon au vu de la valeur de la fonction objective (cost). Les valeurs des paramètres sont résumées dans le tableau (tableau 1) ci-dessous :

|     | $k_2$<br>[1/(bar h)] | $\Delta H_2$<br>[kJ/mol] | Cost   |
|-----|----------------------|--------------------------|--------|
| III | 0.2686               | 206.6                    | 0.0022 |
| IV  | 0.3457               | 142.8                    | 0.0038 |

Tableau 1 : estimations des paramètres  $k_2$  et  $\Delta H_2$   
 sur les intervalles III et IV avec  $k_3=0$

Les paramètres  $k_2$  et  $\Delta H_2$  diffèrent passablement. Toutefois on pourrait simuler de manière sûr le système en prenant le paramètre cinétique le plus petit ( $k_2=0.27$  [1/(bar\*h)]). De cette manière on majore la concentration de "NO" (hypothèse conservatrice).

## 2.2. Analyse de sensibilité

Dans une deuxième phase il s'agissait d'intégrer la 3<sup>ème</sup> réaction à la simulation. Il est de coutume de procéder à une analyse de sensibilité avant toute optimisation. Le but d'une analyse de sensibilité est d'étudier l'influence de paramètres sur une simulation. Dans notre cas nous nous sommes intéressés à l'influence de  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $n_2(0)$ ,  $n_3(0)$ ,  $C_2H_4(0)$ ,  $P_{CO_2}$ ,  $\Delta H_2$  et  $\Delta H_3$  sur  $C_2H_4$ . L'influence de chaque paramètre sera expliquée.

Nous nous sommes concentré uniquement sur le signal de sortie de  $C_2H_4$ . Ce choix a été dicté par la stratégie que nous développerons dans le chapitre 2.3. pour estimer les paramètres  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$ .

### 2.2.1. Influence de $k_2$

La courbe rouge de la figure à droite (figure 7) correspond à un fit parfait de la simulation à l'expérience (points bleus). La stratégie adoptée pour conduire cette analyse de sensibilité a consisté à doubler (courbe jaune) puis à diviser par 2 (courbe verte) la valeur du paramètre qui a permis d'obtenir le fit. Plus  $k_2$  est grand (courbe jaune) et plus la simulation prédit une grande consommation de  $C_2H_4$ .

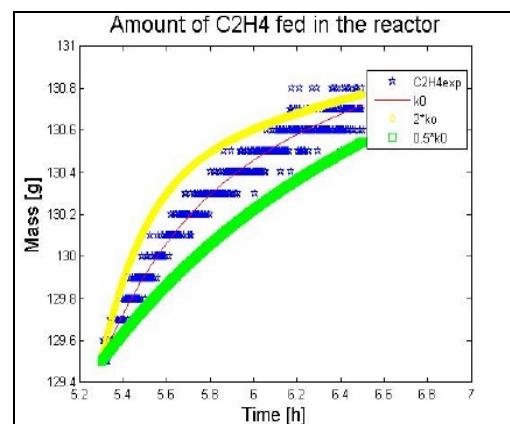


Figure 7 : analyse de sensibilité de  $k_2$  sur  $C_2H_4$

### 2.2.2. Influence de $k_3$

Plus  $k_3$  est grand (courbe verte figure 8) et plus la simulation prédit une petite consommation de  $C_2H_4$ . Cela peut se comprendre de la manière suivante. La 3<sup>ème</sup> réaction se passe au détriment de la 2<sup>ème</sup> réaction. En conséquence  $C_2H_4$  réagit moins et sa consommation est inférieure.

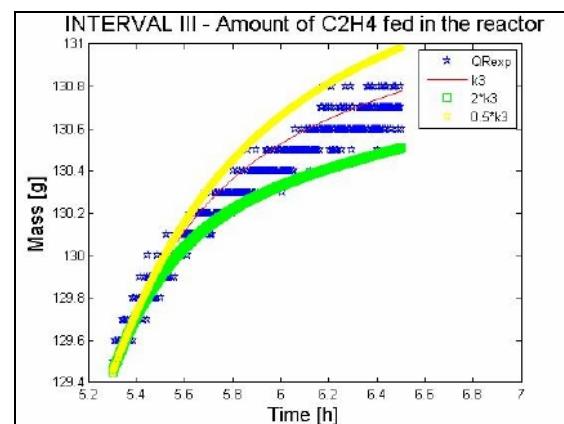


Figure 8 : analyse de sensibilité de  $k_3$  sur  $C_2H_4$

### 2.2.3. Influence de $n_2(0)$

Plus  $n_2(0)$  est petit (courbe verte figure 9) et plus la réaction est rapide (ordre positif) et donc plus la consommation de  $C_2H_4$  est rapide. A un petit  $n_2(0)$  correspond une simulation avec beaucoup de  $C_2H_4$  ajouté au réacteur.

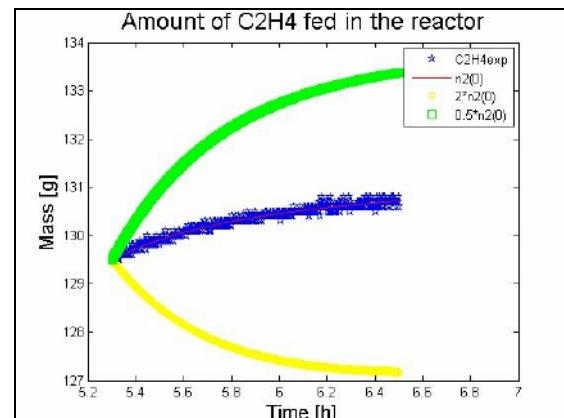


Figure 9 : analyse de sensibilité de  $n_2(0)$  sur  $C_2H_4$

### 2.2.4. Influence de $n_3(0)$

Plus  $n_3(0)$  est grand (courbe verte figure 10) et plus la 3<sup>ème</sup> réaction est rapide. C'est le même principe que précédemment. Plus la 3<sup>ème</sup> réaction est rapide et plus la consommation de  $C_2H_4$  est petite.

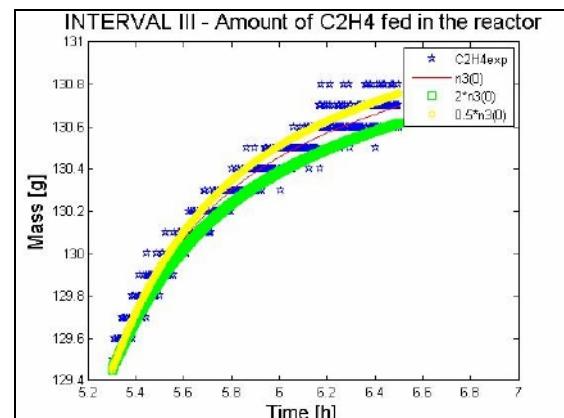


Figure 10 : analyse de sensibilité de  $n_3(0)$  sur  $C_2H_4$

### 2.2.5. Influence de $C_2H_4(0)$

$C_2H_4(0)$  agit comme un offset sur  $C_2H_4$ . Ceci est un peu trivial car le but de  $C_2H_4(0)$  est justement de fitter la valeur initiale à  $C_2H_4$ .

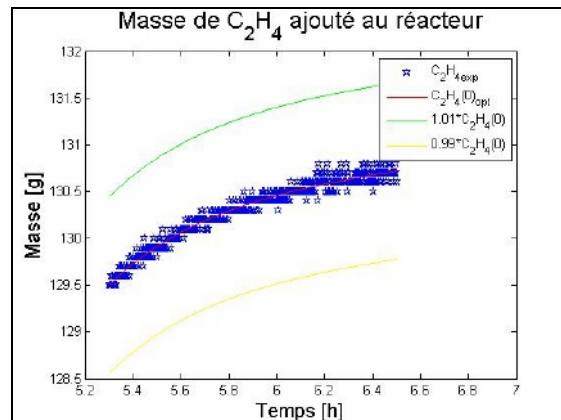


Figure 11 : analyse de sensibilité de  $C_2H_4(0)$  sur  $C_2H_4$

### 2.2.6. Influence de $P_{CO_2}$

$P_{CO_2}$  agit également comme un offset. Cette valeur a été déterminée dans labmax [1]. Dans ce projet cette valeur n'a jamais été modifiée. Si elle l'avait été, cela aurait de toute façon été pris en compte par  $C_2H_4(0)$ .

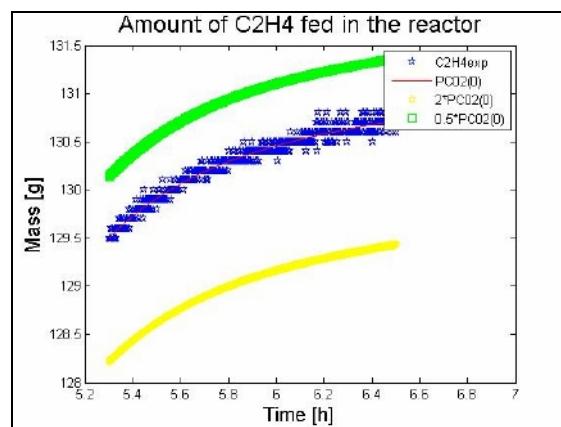


Figure 12 : analyse de sensibilité de  $P_{CO_2}$  sur  $C_2H_4$

### 2.2.6. Influence de $\Delta H_2$ , $\Delta H_3$

Du fait que le système est isotherme les enthalpies n'ont pas d'effet sur  $C_2H_4$ . Ce serait totalement différent si le système était adiabatique car la chaleur de réaction ferait augmenter la température du réacteur et accélérerait la réaction. En mode adiabatique on conclut donc que plus  $\Delta H$  est élevée et plus la consommation de réactif est élevée.

### 2.2.7. Conclusion sur les analyses de sensibilité

Le fait de connaître l'influence de chaque paramètre permet avant d'optimiser d'essayer de "fitter à la main" la simulation aux données expérimentales. Ceci est essentiel car cela permet d'avoir de bonnes conditions initiales, c'est-à-dire des valeurs de paramètres déjà proche de l'optimum. Sans cette étape importante il est probable que l'optimisation se fasse mal et résulte en un optimum local.

### 2.3. Découplage $C_2H_4/Q_R$

Plusieurs stratégies ont été étudiées pour estimer  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $\Delta H_2$  et  $\Delta H_3$ . La stratégie la plus convaincante était de découpler les 2 signaux de sortie. On estime les paramètres cinétiques  $k_2$ ,  $k_3$  en optimisant  $C_2H_4$ . Ces paramètres sont ensuite considérés comme fixes et on estime les paramètres  $\Delta H_2$  et  $\Delta H_3$  en optimisant  $Q_R$ . On fait ces deux optimisations dans l'intervalle II et ensuite on simule l'intervalle III avec les paramètres estimés de l'intervalle II afin de les valider.

Lors de cette optimisation :

- 1) la fonction objective est :  $Cost = \left[ (C_2H_4_{exp} - C_2H_4_{sim})^2 \right]_{II}$  (14)
- 2) les paramètres à fitter sont :  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $n_2(0)$  et  $C_2H_4(0)$
- 3) les paramètres fixés sont :  $H_x$  et  $P_{CO_2}$  fixés par labmax [1]

Le résultat de cette optimisation est montré avec la figure ci-dessous (figure 13) :

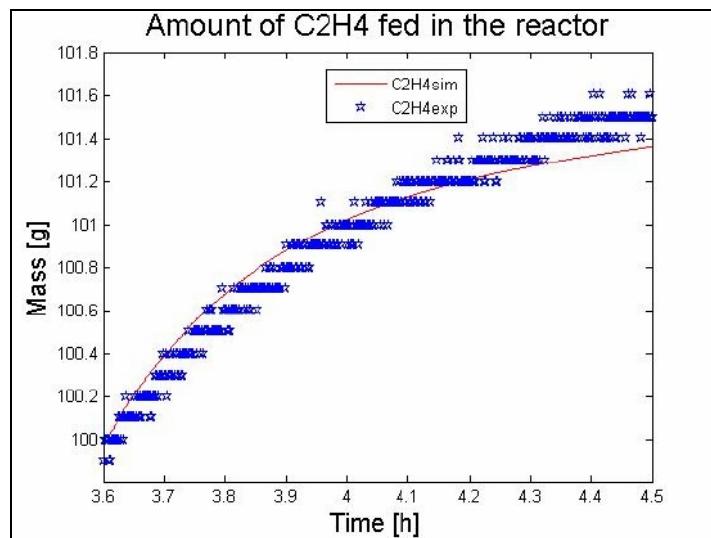


Figure 13 : estimation de  $k_2/k_3$  avec  $C_2H_4$  sur l'intervalle II

Ce fit n'est clairement pas bon. Le premier réflexe a été de penser qu'on avait affaire à un optimum local. Les conditions initiales ont donc été changées et bien que l'optimum fut différent l'allure de la simulation a été la même. Le fit n'était pas bon, le cost (la fonction objective) était pour les 2 optimisations très voisins. Après plusieurs autres essais, nous nous sommes rendu compte qu'il était très difficile de trouver l'optimum global. La question qui se posait était de savoir pourquoi nous avions ce problème. L'idée a été alors

de trouver les solutions analytiques afin de les optimiser et de nous permettre d'estimer  $k_2$  et  $k_3$ .

## 2.4. Solutions analytiques

Les 2 équations différentielles du modèle sont linéaires parce que  $P_{C_2H_4}$  est constant dans les intervalles étudiés selon l'expérience RC02705. Elles sont donc analytiquement intégrables. Obtenir une solution analytique de  $C_2H_4$  et  $Q_R$  est intéressant car cela permet de savoir de combien de paramètres dépendent ces 2 variables. Dans le chapitre précédent il est apparu difficile d'optimiser correctement  $C_2H_4$  avec 4 paramètres ( $k_2$ ,  $k_3$ ,  $n_2(0)$  et  $C_2H_4(0)$ ). La solution analytique peut confirmer s'il est possible ou non de réaliser cette optimisation. Les solutions analytiques sont dérivées dans l'appendice B.

La solution analytique de  $m_{C_2H_4}|_{in}$  est :

$$m_{C_2H_4}|_{in} = n_{C_2H_4}|_{in} \cdot M_{C_2H_4} \quad (15)$$

avec

$$n_{C_2H_4}|_{in}(t) = \beta_1 + \beta_2 \cdot e^{-K \cdot (t - t_0)} + \frac{F}{M_{C_2H_4}}(t - t_0) \quad (16)$$

Où :

$$\beta_{1,2} = fct(k_2, k_3, n_2(0), n_3(0)) \quad (17)$$

$$\beta_1 + \beta_2 = C = cst \quad (18)$$

$$K = k_2 \cdot P_{C_2H_4} + k_3 \quad (19)$$

$F$  correspond à la fuite. C'est un paramètre qui a été déterminé et qui vaut 0.272 g/h. Ce n'est donc pas un 4<sup>ème</sup> paramètre à fitter.

$C_2H_4$  dépend donc de 3 paramètres. Toute optimisation de  $C_2H_4$  avec plus de 3 paramètres va conduire à une infinité d'optimums avec des paramètres linéairement dépendants. Ceci peut expliquer pourquoi l'optimisation du chapitre 2.3. pausait des problèmes.

La solution analytique de  $Q_R$  est :

$$Q_R(t) = \Delta Q - \alpha \cdot e^{-K \cdot (t - t_0)} \quad (20)$$

Où :

$$\alpha = fct(k_2, k_3, \Delta H_2, \Delta H_3, n_2(0), n_3(0)) \quad (21)$$

$Q$  est le paramètre qui apparaissait déjà dans l'expression du modèle de QR (7).

A noter que  $K$  est un paramètre de  $Q_R$  et de  $C_2H_4$ . Ce paramètre  $K$  dépend de  $k_2$  et  $k_3$  ainsi que de  $P_{C_2H_4}$ . L'idée est d'optimiser  $C_2H_4$  sur 2 intervalles différents afin d'obtenir  $k_2$  et  $k_3$ . En effet on peut poser un système de 2 équations et 2 inconnues car  $P_{C_2H_4}$  est connu sur les 2 intervalles. La figure ci-dessous (figure 14) montre l'optimisation de  $C_2H_4$  analytique sur l'intervalle  $V$ . Le fit est parfait. On utilise cette même procédure avec  $Q_R$  (figure 15).

L'optimisation de  $C_2H_4$  a été faite de la manière suivante :

1) la fonction objective est :  $Cost = \left[ (C_2H_4_{exp} - C_2H_4_{sol.anal.})^2 \right]_V$

(dans la fonction objective apparaît non plus  $C_2H_4_{sim}$  mais  $C_2H_4_{sol.anal.} !$ )

2) les paramètres fittées sont :  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $K$

3) le paramètre fixe est :  $F$  (la fuite)

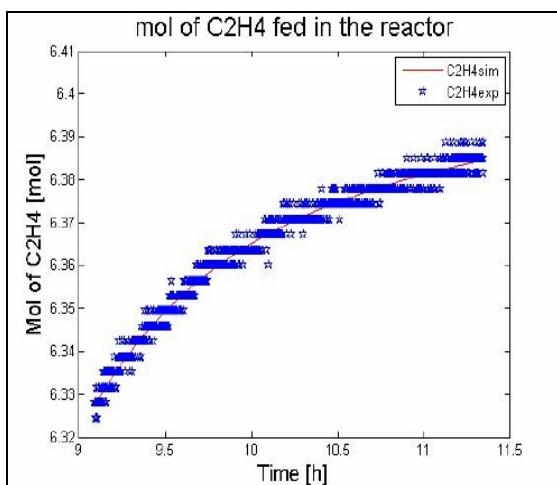


Figure 14 : optimisation de  $C_2H_4$  analytique sur l'intervalle  $V$

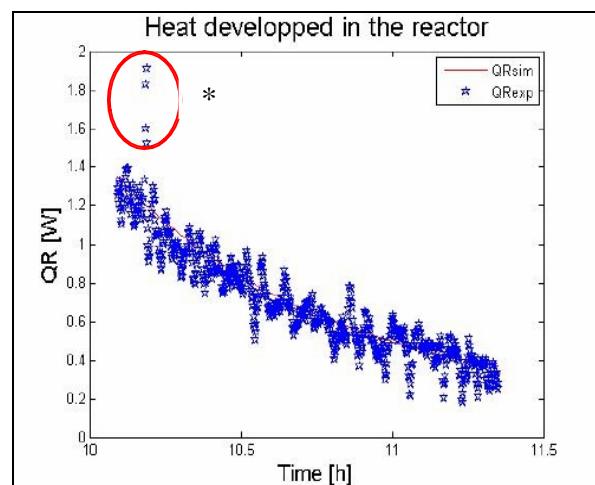


Figure 15 : optimisation de  $Q_R$  analytique sur l'intervalle  $V$

(\* Remarque : Les 4 points représentent probablement des erreurs expérimentales. Dès lors il aurait sensé de ne pas inclure ses 4 valeurs dans l'optimisation. Ne pas le faire a pour conséquence (la différence est mise au carré !) de "tirer la simulation vers le haut".)

Le tableau ci-dessous (tableau 2) montrent les valeurs estimées du paramètre  $K$  lors des optimisation de  $Q_R$  et  $C_2H_4$ . Les autres paramètres estimés ( $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\Delta Q$  ne sont pas montrés car ils n'ont que pas d'intérêt pour déterminer  $k_2$  et  $k_3$ ). Il faut noter que pour chaque intervalle les valeurs de  $K$  obtenus par  $Q_R$  et par  $C_2H_4$  sont similaires. Les valeurs de  $P_{C_2H_4}$  qui sont obtenues selon (7) sont également incluses.

|                | K (QR)<br>[1/h] | K (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )<br>[1/h] | P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub><br>[bar] |
|----------------|-----------------|---|--|
| Intervalle II  | 2.7901          | 2.7998                                      | 11.6646  |
| Intervalle III | 2.1572          | 2.2646                                      | 8.6823   |
| Intervalle V   | 1.3889          | 1.3479                                      | 5.6942   |

Tableau 2 : estimation de K par QR et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Les valeurs de P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> sont nécessaire pour résoudre (19) afin d'obtenir k<sub>2</sub> et k<sub>3</sub>. Le tableau ci-dessous à gauche (tableau 3) montre les valeurs de k<sub>2</sub> et k<sub>3</sub> obtenue par QR et le tableau à droite (tableau 4) les valeurs de k<sub>2</sub> et k<sub>3</sub> obtenues par C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> :

| QR     | k <sub>2</sub> [1/bar h] | k <sub>3</sub> [1/h] |
|--------|--------------------------|----------------------|
| II/III | 0.2122                   | 0.3146               |
| II/V   | 0.2346                   | 0.5252               |
| III/V  | 0.2571                   | -0.7519              |

Tableau 3 : k<sub>2</sub>,k<sub>3</sub> par QR

| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | k <sub>2</sub> [1/bar h] | k <sub>3</sub> [1/h] |
|-------------------------------|--------------------------|----------------------|
| II/III                        | 0.1794                   | 0.7064               |
| II/V                          | 0.2431                   | -0.3683              |
| III/V                         | 0.3067                   | -0.3989              |

Tableau 4 : k<sub>2</sub>,k<sub>3</sub> par C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Les valeurs de k<sub>2</sub> sont relativement proches l'une de l'autre. Au contraire des valeurs de k<sub>3</sub> qui varient fortement. P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> étant généralement proche de 10 bars on peut dire que la cinétique de R2 qui dépend de k<sub>2</sub>\* P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> est généralement 10 fois supérieure à la cinétique de R3 qui dépend de k<sub>3</sub>. Des petites variations dans la détermination de k<sub>2</sub> ont pour conséquence des grandes différences sur k<sub>3</sub>. Les variations sur k<sub>2</sub> ont 2 origines :

- la résolution des mesures de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> n'est pas assez fine
- des incertitudes du modèle

Dans le cas idéal où nos valeurs de cinétiques étaient idéales l'étape suivante serait de déterminer les valeurs thermodynamiques ( $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$ ) à partir des autres paramètres fittés,  $\alpha$ , et  $\beta_{1,2}$ . On a vu que  $\beta_{1,2}$  sont linéairement dépendants.  $\alpha$  est fonction de k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub>,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$ , n<sub>2</sub>(0) et n<sub>3</sub>(0). Ceci doit être réduit aux 2 inconnues  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$  pour obtenir un système de 2 équations 2 inconnues comme précédemment pour k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub> avec K. On élimine k<sub>2</sub> et k<sub>3</sub> en tenant qu'ils ont été déterminés avec exactitude avec C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Pour éliminer n<sub>2</sub>(0) et n<sub>3</sub>(0) il faudrait connaître les concentrations initiales. Ceci serait

possible en utilisant les données IR. Toutefois si il y a des incertitudes sur le modèle on risque d'obtenir des paramètres différents en fonction des conditions expérimentales.

## 2.5. Sensitivité paramétrique

La solution analytique a montré que le signal de sortie de  $C_2H_4$  ne permet d'obtenir que 3 paramètres. Dans le cas où les équations différentielles du modèle ne sont pas linéaires, il n'est pas possible d'obtenir les solutions analytiques. Il est nécessaire donc d'avoir une autre méthode plus générale pour savoir combien de paramètres peuvent être déterminés de manière unique.

La méthode utilisée dans cette partie s'appelle la condition d'identification [3] [4]. Cette méthode a été appliquée sur une des optimisation de  $C_2H_4$  faite sur l'intervalle II avec 4 paramètres ( $k_2$ ,  $k_3$ ,  $n_2(0)$  et  $C_2H_4(0)$ ).

Le critère de cette méthode est que les coefficients de sensibilité dans le voisinage du minimum de la fonction des moindres carrés doivent être linéairement indépendants. Un coefficient de sensibilité est défini de la manière suivante :

$$S_{i,j} = \frac{\partial y_i}{\partial \theta_j} \quad (22)$$

Où :

$y_i$ =variable simulée (dans notre cas étudié c'est le  $C_2H_4$ )

$\theta_i$ =paramètre à fitter (dans notre cas, ce sont  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $n_2(0)$ ,  $C_2H_4(0)$ )

Les coefficients de sensibilité sont les éléments de la matrice de sensibilité :

$$S = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial y_1}{\partial \theta_{n_\theta}} \\ \dots & & \dots \\ \frac{\partial y_m}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial y_m}{\partial \theta_{n_\theta}} \end{bmatrix} \quad (23)$$

Où :

$m$  est le nombre de variables simulées ou le nombre de mesures de  $y$  (dans notre cas cela correspond au nombre de mesures de  $C_2H_4$  dans l'intervalle II)

$n_\theta$  est le nombre de paramètres à fitter (dans notre cas c'est 4)

$S$  s'obtient en intégrant l'équation suivante :

$$\dot{S} = f_y \cdot S + f_\theta \quad (24)$$

Où :

$$f_y = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial y_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial y_m} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_m}{\partial y_1} & \dots & \frac{\partial f_m}{\partial y_m} \end{bmatrix}, \quad f_\theta = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial \theta_{n_0}} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_m}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial f_m}{\partial \theta_{n_0}} \end{bmatrix} \quad (25)$$

La figure ci-dessous (figure 16) montrent les coefficients de  $k_2$ ,  $k_3$  et  $n_2(0)$  obtenus par intégration de (24).

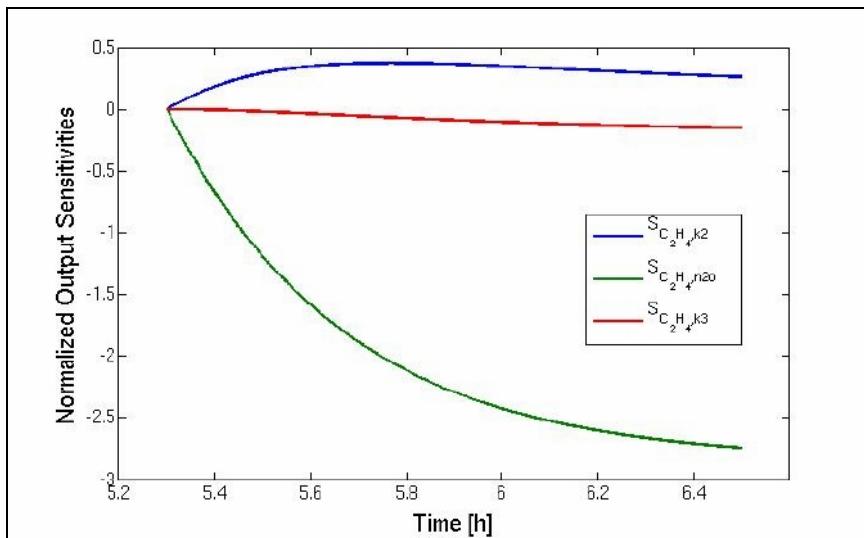


Figure 16 : coefficients de sensibilité de  $k_2$ ,  $k_3$  et  $n_2(0)$  obtenus par intégration

Le coefficient de sensibilité de  $C_2H_4(0)$ , le 4<sup>ème</sup> paramètre, n'est pas représenté. Celui-ci est une droite horizontale de valeur 94.4. Il est difficile de voir de manière graphique s'il existe une relation linéaire entre les 3 coefficients de sensibilité. Si une telle relation existe, cela signifie que l'unicité des paramètres fittés n'est pas obtenue.

Une approche plus simple qui permet d'éviter l'intégration simultanée du modèle et des équations de sensibilité est d'utiliser l'approximation des différences finies. Les coefficients de sensibilité s'écrivent alors :

$$S_{i,j} = \frac{\partial y_i}{\partial \theta_j} \approx \frac{\Delta y_i}{\Delta \theta_j} = \frac{y_i(t, \theta_j + \Delta \theta_j) - y_i(t, \theta_j)}{\Delta \theta_j} \quad (26)$$

La figure ci-dessous (figure 17) représente comment on obtient  $S_{i,j}$  par (26). Le paramètre  $\theta_j$  est  $k_2$ . Pour rappel, la variable  $y_i$  est  $C_2H_4$  et  $i$  correspond à une mesure sur l'intervalle

II. A noter que l'optimum ( $y_i(\theta_1)$  : la ligne rouge) n'est pas un fit parfait. Du coup nous faisons cette analyse de sensibilité pas directement au voisinage de l'optimum.

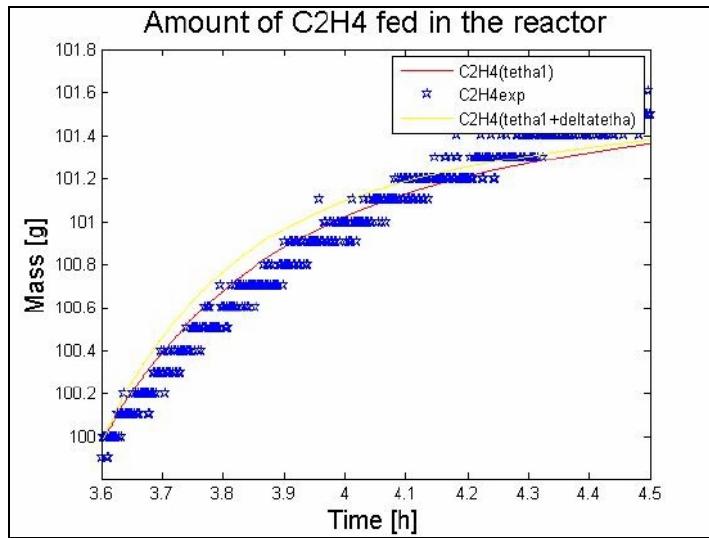


Figure 17 : détermination d'un coefficient de sensibilité par la méthode de l'approximation des différences finies

Le critère de la condition d'indépendance est obtenu à partir de la matrice de sensibilité :

$$\text{rang}(S^T S) = n_0 \quad (27)$$

Si le rang est plus petit que  $n_0$ , cela signifie qu'il y a trop de paramètres  $\theta$  utilisés pour fitter la variable  $y$ . et Il y a donc des paramètres linéairement dépendants et donc il est impossible de déterminer de manière unique chaque paramètres.

Dans notre cas le rang de la matrice était 3 alors que  $n_0$  était 4. L'optimisation de  $C_2H_4$  par  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $n_2(0)$  et  $C_2H_4(0)$  était donc impossible. Ceci confirme les résultats obtenus par les solutions analytiques.

Ici il est important de dire que le rang de 3 sur la matrice de sensibilité a été trouvé en utilisant les coefficients de sensibilité calculé par (24). L'approche des différences finies du fait qu'elle n'a pas été faite dans le voisinage de l'optimum et que c'est une méthode approximative a donné un rang de 4. Toutefois il existe d'autres critères que le rang de la matrice de sensibilité pour conclure sur l'unicité des paramètres fittés. L'autre critère utilisé est :

$$\text{valeurs\_propres}(S^T S) > 0 \quad (28)$$

Ce critère doit aussi être compris de la manière suivante. On doit regarder si un  $\lambda$  n'est pas beaucoup plus petit que les autres. Ce critère a bien marché pour les coefficients de

sensitivité trouvé par l'approche des différences finies. En effet on trouvait 3 valeurs propres très grandes et 1 valeur propre proche de 0.

### 3. Conclusion

Beaucoup de temps a été perdu durant ce projet à faire des optimisations dans lesquelles le nombre de paramètres à fitter était trop élevé. Les résultats de ces optimisations dépendaient fortement des conditions initiales. C'est pour cette raison que dans un premier temps nous avons pensé que nous avions affaire à des « optimums locaux ». C'est en résolvant les solutions analytiques de  $C_2H_4$  et de  $Q_R$  que nous nous sommes rendu compte que c'était le nombre et le choix des paramètres à fitter qui posait problème. Dans tout problème d'optimisation il y a un nombre maximum de paramètres à fitter en dessus duquel l'unicité des paramètres n'est plus garantie.

Dans le cas où les équations différentielles ne sont pas linéaires il n'est pas possible de trouver des solutions analytiques. Il faut donc trouver une autre méthode plus générale pour connaître le nombre maximum de paramètre à fitter pour tout nouveau problème d'optimisation. La méthode utilisée repose sur le calcul d'une matrice de sensibilité. Cette méthode a été testée dans ce projet et confirme les conclusions des solutions analytiques.  $C_2H_4$  ne dépend que de 3 paramètres. Toute optimisation faite avec plus de 3 paramètres aura pour conséquence que les paramètres ne seront pas définis de manière unique et que ceux-ci dépendront linéairement les uns des autres.

### 4. Références

- [1] A. G. Marchetti, M. Amrhein, D. Bonvin, Process Improvement for a Semi-batch Reaction System, Août 2005 (collaboration industrielle Lonza-LA)
- [2] S.I. Gianola, G. Puxty, U. Fischer, M. Maeder, K. Hungerbühler, Empirical kinetic modeling of on line simultaneous infrared and calorimetric measurements using pareto optimal approach in multi-objective genetic algorithm
- [3] J.V. Beck, K.J. Arnold, Parameter estimation in Engineering and Science, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977
- [4] A. Varmer, M. Morbidelli, M. Wu, Parametric sensitivity in chemical systems, Cambridge University Press, 1999

### Appendice A : nomenclature

|    |                           |
|----|---------------------------|
| R1 | 1 <sup>ère</sup> réaction |
| R2 | 2 <sup>ème</sup> réaction |
| R3 | 3 <sup>ème</sup> réaction |

|                      |   |           |
|----------------------|---|-----------|
| $C_2H_4$             | éthylène  |           |
| Exp                  | expérimental  |           |
| Sim                  | simulation (du modèle)  |           |
| Sol. Anal.           | solution analytique   |           |
| $QR$                 | chaleur développée dans le réacteur   | W         |
| $m_{C_2H_4} _{in}$   | masse d'éthylène ajouté au réacteur   | g         |
| P                    | pression  | bar       |
| T                    | température   | K         |
| $n_2$                | nombre de mole de $C_2H_4$ qui a réagit<br>dû à R2 depuis $t_0$                         | mole      |
| $n_2(0)$             | nombre de mole de $C_2H_4$ qui a réagit<br>au début d'un intervalle d'intérêt           | mole      |
| $n_{HSCl,in}$        | nombre de mole de réactif de R1 ajouté<br>au réacteur                                   | mole      |
| $n_3$                | nombre de mole de "NO" qui a réagit<br>dû à R3 depuis $t_0$                             | mole      |
| $n_3(0)$             | nombre de mole de "NO" qui a réagit au<br>début d'un intervalle d'intérêt               | mol       |
| $k_2$                | constante cinétique de R2   | 1/(bar h) |
| $k_3$                | constante cinétique de R3   | 1/h       |
| $\Delta H_2$         | enthalpie de R2   | kJ/mol    |
| $\Delta H_3$         | enthalpie de R3   | kJ/mol    |
| $H_x$                | constantes de solubilité (Henry)  | bar       |
| $n_{C_2H_4} _g$      | mole de $C_2H_4$ dans la phase gazeuse  | mole      |
| $n_{C_2H_4} _{org}$  | mole de $C_2H_4$ dans la phase organique  | mole      |
| $n_{C_2H_4} _{aq}$   | mole de $C_2H_4$ dans la phase aqueuse  | mole      |
| $n_{C_2H_4}^{fuite}$ | fuite de $C_2H_4$   | mole/h    |
| F                    | fuite de $C_2H_4$   | g/h       |
| $M_{C_2H_4}$         | masse molaire de l'éthylène   | g/mole    |
| $C_2H_4(0)$          | paramètre permettant de fitter la valeur<br>initiale de $C_2H_4$ dans les optimisations | g         |
| $QR _{R1,R2,R3}$     | chaleur développée par R1, R2, R3   | W         |
| $\Delta Q$           | paramètre permettant de fitter $QR_{sim}$ et<br>$QR_{sol.anal.}$                        | W         |
| $n_{NO} _{org}$      | mole de "NO" dans la phase organique  | mole      |
| $npIII$              | nombre de mesures dans l'intervalle III   | -         |
| $\beta_{1,2}$        | paramètres de la sol.anal. de $C_2H_4$  | -         |
| K                    | paramètre de la sol.anal. de $C_2H_4$   | 1/h       |
| $\alpha$             | paramètre de la sol.anal. de QR   | -         |

|            |  |                |
|------------|--|----------------|
| $y_i$      | variable optimisée                                 | $[y]$          |
| $\theta_i$ | paramètre de $y_i$                                 | $[\theta]$     |
| $S_{i,j}$  | coefficient de sensibilité de $\theta_j$ sur $y_i$ | $[y]/[\theta]$ |
| $S$        | matrice de sensibilité                             | -              |

## Appendice B : dérivation des solutions analytiques

Pour obtenir les solutions analytiques de  $Q_R$  et  $C_2H_4$  on intègre les deux équations différentielles du modèle (3) et (4) (pour rappel ces 2 équations ont été dérivée dans [1]) :

$$\dot{n}_2 = k_2 \cdot P(C_2H_4) \cdot (n_{HSCl,in} - n_2 - n_3) \quad (B-1)$$

$$\dot{n}_3 = k_3 \cdot (n_{HSCl,in} - n_2 - n_3) \quad (B-2)$$

En posant que :

$$n_{HSCl,in} = m_{org} \cdot D \quad (B-3)$$

$$D = w_{HSCl,org} \cdot \frac{1}{M_{HSCl}} \quad (B-4)$$

Et que

$$K_2 = k_2 \cdot P_{C_2H_4} \quad (B-5)$$

On peut récrire ces 2 équations sous une autre forme :

$$\dot{n}_2 = K_2 \cdot m_{org} \cdot D - K_2 \cdot n_2 - K_2 \cdot n_3 \quad (B-6)$$

$$\dot{n}_3 = k_3 \cdot m_{org} \cdot D - k_3 \cdot n_2 - k_3 \cdot n_3 \quad (B-7)$$

Les deux équations différentielles sont linéaires. C'est un cas de zéro-input response. Ce système d'équation est donc intégrable pour obtenir des solutions analytiques. On intègre ces équations par la méthode de Lagrange :

$$sN_2(s) - n_2(0) = k_2 \cdot m_{org} \cdot D \cdot \frac{1}{s} - K_2 \cdot N_2(s) - K_2 \cdot N_3(s) \quad (B-8)$$

$$sN_3(s) - n_3(0) = k_3 \cdot m_{org} \cdot D \cdot \frac{1}{s} - k_3 \cdot N_2(s) - k_3 \cdot N_3(s) \quad (B-9)$$

De ces 2 équations algébriques on obtient  $N_2(s)$  et  $N_3(s)$ . Par la transformation inverse de Lagrange on obtient  $n_2(t)$  et  $n_3(t)$  :

$$n_2(t) = \frac{A}{K} + \left( n_2(0) - \frac{A}{K} \right) \cdot e^{-K \cdot (t-t_0)} \quad (B-10)$$

$$n_3(t) = \frac{B}{K} + \left( n_3(0) - \frac{B}{K} \right) \cdot e^{-K \cdot (t-t_0)} \quad (B-11)$$

Où

$$A = K_2 \cdot m_{\text{org}} \cdot D - K_2 \cdot n_3(0) + n_2(0) \cdot k_3 \quad (B-12)$$

$$B = k_3 \cdot m_{\text{org}} \cdot D - K_2 \cdot n_3(0) + n_2(0) \cdot k_3 \quad (B-13)$$

$$K = K_2 + k_3 \quad (B-14)$$

Intéressons nous maintenant à l'expression de  $C_2H_4$ . On part de (5) :

$$n_{C_2H_4} \Big|_{\text{in}} = (n_2 - n_2(0)) + n_{C_2H_4} \Big|_{\text{g}} + n_{C_2H_4} \Big|_{\text{org}} + n_{C_2H_4} \Big|_{\text{aq}} + n_{C_2H_4}^0 + n_{C_2H_4}^{\text{fuite}} \quad (B-15)$$

Nous réduisons cette expression à :

$$n_{C_2H_4} \Big|_{\text{in}} = (n_2 - n_2(0)) + C + n_{C_2H_4}^{\text{fuite}} \quad (B-16)$$

Où:

$$C = n_{C_2H_4} \Big|_{\text{g}} + n_{C_2H_4} \Big|_{\text{org}} + n_{C_2H_4} \Big|_{\text{aq}} + n_{C_2H_4}^0 \quad (B-17)$$

La fuite étant constante, on l'écrit :

(B-18)

$$n_{C_2H_4}^{\text{fuite}} \cdot M_{C_2H_4} = F(t - t_0)$$

Où  $F$  a été mesuré expérimentalement.

En remplaçant (B-10) et (B-18) dans (B-16) on obtient :

$$n_{C_2H_4} \Big|_{\text{in}}(t) = \left( \frac{A}{K} - n_2(0) + C \right) + \left( n_2(0) - \frac{A}{K} \right) \cdot e^{-K \cdot (t-t_0)} + \frac{F}{M_{C_2H_4}} (t - t_0) \quad (B-19)$$

On reconnaît la solution analytique (14) :

$$n_{C_2H_4} \Big|_{\text{in}}(t) = \beta_1 + \beta_2 \cdot e^{-K \cdot (t-t_0)} + \frac{F}{M_{C_2H_4}} (t - t_0) \quad (B-20)$$

Où

$$\beta_1 = \left( \frac{A}{K} - n_2(0) + C \right) \quad (\text{B-21})$$

et

$$\beta_2 = \left( n_2(0) - \frac{A}{K} \right) \quad (\text{B-22})$$

Intéressons nous maintenant à  $Q_R$ . On part de (7) :

(B-23)

$$Q_R = Q_R|_{R1} + Q_R|_{R2} + Q_R|_{R3} + \Delta Q$$

Avec

$$Q_R|_{R2} = k_2 \cdot P_{C_2H_4} \cdot n_{NO}|_{org} \cdot (-\Delta H_2) \quad (\text{B-24})$$

$$Q_R|_{R3} = k_3 \cdot n_{NO}|_{org} \cdot (-\Delta H_3) \quad (\text{B-25})$$

Pour rappel on a que  $Q_R|_{R1} = 0$  car R1 et R2 sont découplés

(B-26)

En substituant (B-24), (B-25) et (B-26) dans (B-23) on obtient :

$$Q_R = n_{NO}|_{org} \cdot [K_2((- \Delta H_2) - (- \Delta H_3)) + K(- \Delta H_3)] + \Delta Q \quad (\text{B-27})$$

Le nombre de mole de "NO" dans la phase organique est :

$$n_{NO}|_{org} = m_{org} - n_2 - n_3 \quad (\text{B-28})$$

En substituant (B-10) et (B-11) dans (B-28) on obtient :

$$n_{NO}|_{org} = -(m_{org} - n_2(0) - n_3(0)) \cdot e^{-K \cdot (t - t_0)} \quad (\text{B-29})$$

En substituant (B-29) dans (B-27) et en faisant un peu d'algèbre, on obtient :

$$Q_R(t) = \Delta Q - \alpha \cdot e^{-K \cdot (t - t_0)} \quad (\text{B-30})$$

On reconnaît la solution analytique (19).

Le coefficient  $\alpha$  est donné par :

$$\alpha = -(m_{org} - n_2(0) - n_3(0)) \cdot [K_2((- \Delta H_2) - (- \Delta H_3)) + K(- \Delta H_3)] \quad (\text{B-31})$$