



HAL
open science

Estimation des paramètres cinétiques à partir d'expériences ATG : conception optimale des expériences ATG

Jean-Louis Dirion, Cédric Reverte, Michel Cabassud

► **To cite this version:**

Jean-Louis Dirion, Cédric Reverte, Michel Cabassud. Estimation des paramètres cinétiques à partir d'expériences ATG : conception optimale des expériences ATG. 11ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Oct 2007, Saint-Etienne, France. pp.0. hal-04106214

HAL Id: hal-04106214

<https://hal.science/hal-04106214>

Submitted on 25 May 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Estimation des paramètres cinétiques à partir d'expériences ATG : conception optimale des expériences ATG

REVERTE Cédric^a, DIRION Jean-Louis^{a*}, CABASSUD Michel^b

^aEcole des Mines d'Albi-Carmaux,
Laboratoire de Génie des Procédés des Solides Divisés, UMR CNRS 2392
Campus Universitaire de Jarlard, 81013 Albi CT Cedex 09, France

^bLaboratoire de Génie Chimique UMR 5503 CNRS/INPT/UPS
5, rue Paulin Talabot, BP 1301, 31106 Toulouse Cedex 01, France

Résumé

Les travaux présentés présentent le développement d'une méthodologie générale pour la détermination des paramètres cinétiques de la décomposition thermique d'un solide à partir de données expérimentales issues d'un dispositif d'analyse thermogravimétrique (ATG) et sous des conditions opératoires variables. Dans un premier temps, une procédure d'estimation des paramètres est développée afin d'identifier simultanément tous les paramètres cinétiques du modèle choisi. L'emploi d'un outil numérique basé sur la méthode de Levenberg-Marquardt permet une identification correcte pour l'estimation des paramètres. Les applications concernent la pyrolyse de la cellulose (Reverte, 2005) et du carton (Loulou, 2003). Dans un second temps, des techniques numériques supplémentaires sont utilisées pour analyser la qualité de l'estimation des paramètres cinétiques par le biais du calcul d'intervalles de confiance associés à ces paramètres. Dans le but d'améliorer la précision et la fiabilité des paramètres estimés, on cherche ensuite à réduire les intervalles de confiance en déterminant des conditions opératoires optimales de l'expérience, et plus précisément dans ce cas, le profil de température optimal à appliquer à l'échantillon solide au cours de l'analyse thermogravimétrique. De ce point de vue, ces travaux peuvent être appréhendés comme une conception optimale d'expériences ATG pour modéliser la cinétique de dégradation thermique d'un solide donné.

Mots-clés : cinétique chimique, identification paramétrique, analyse thermogravimétrique, conception expérimentale.

1. Introduction

Pour développer des outils de conception de procédés thermiques à l'échelle industrielle qui soient adaptés à divers déchets ou mélange de déchets, il est nécessaire de comprendre et de décrire les phénomènes physico-chimiques se produisant à l'intérieur du réacteur de pyrolyse. Les modèles de simulation de procédés de traitement thermique d'un solide nécessitent la définition d'un schéma réactionnel de la dégradation thermique de ce solide auquel un modèle stœchiométrique est associé. Généralement, ce sont des modèles stœchio-cinétiques simplifiés qui sont utilisés. On peut, néanmoins, se demander quel est alors le meilleur modèle cinétique « simplifié » à utiliser pour représenter au mieux la décomposition thermique d'un solide donné et quelle est la stratégie expérimentale à développer afin de déterminer simultanément l'ensemble des paramètres stœchio-cinétiques sur une large plage de conditions opératoires. Ici, le dispositif considéré est l'analyse thermogravimétrique. Dans une étude précédente (Reverte, 2005), une procédure numérique d'estimation des paramètres cinétiques à partir d'expériences thermogravimétriques réalisées sous différentes conditions opératoires a été développée. Dans cet article, nous présentons des techniques numériques supplémentaires pour améliorer la détermination des paramètres cinétiques et pour concevoir un outil numérique d'estimation paramétrique plus robuste. On montre comment l'analyse des coefficients de sensibilité et plus particulièrement du déterminant de la

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : dirion@enstima.fr

matrice de sensibilité peut perfectionner l'analyse des résultats des estimations des paramètres cinétiques. Quelques résultats sur la conception optimale d'expériences ATG sont présentés dans le cas de l'étude de la dégradation thermique de la cellulose et du carton. Par conception optimale, nous voulons dire quelles sont les « meilleures » expériences à mener pour la détermination optimale des paramètres cinétiques.

2. Conception optimale d'expériences ATG

Un des objectifs de la conception optimale d'expériences est de planifier des expériences afin de maximiser la fiabilité statistique des paramètres inconnus à estimer à partir de données expérimentales (Bauer, 2000). Dans nos travaux, on utilise cette approche pour déterminer quelle est l'expérience optimale thermogravimétrique à réaliser pour estimer les « meilleurs » paramètres cinétiques, autrement dits les paramètres ayant des intervalles de confiance associés les plus faibles. On appelle alors « expérience optimale », celle qui détermine les « meilleurs » paramètres.

2.1 Procédure d'estimation non-linéaire des paramètres cinétiques

La détermination des valeurs des paramètres cinétiques nécessite la résolution du modèle cinétique qui est associé au schéma réactionnel considéré pour décrire au mieux le procédé de dégradation thermique d'un matériau solide donné. L'analyse thermogravimétrique étant ici la source exclusive de données expérimentales, le modèle cinétique décrit les évolutions temporelles des différentes masses normalisées (par rapport à la masse initiale) de toutes les espèces solides qui sont prises en considération dans le schéma réactionnel utilisé. Ces évolutions temporelles sont décrites à l'aide d'équations différentielles ordinaires (EDO) du premier ordre. Le modèle cinétique utilisé est donné par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \dot{m} &= f(t, m, p, T) & m(t=0) &= m_0 \\ z &= g(t, m) \end{aligned} \quad (1)$$

où t est le temps, m et \dot{m} est l'ensemble des variables dépendantes (masses normalisées des différentes espèces) qui caractérisent la cinétique du solide et leurs dérivées temporelles, p est le jeu de paramètres cinétiques à identifier et T est la variable température ; z correspond à la sortie du modèle, i.e. la grandeur mesurable par ATG, soit la somme des masses normalisées solides. Les paramètres cinétiques recherchés sont définis constants contrairement à toutes les autres variables. L'ensemble des équations (f et g) définit le modèle cinétique. Dans nos travaux, on considère des lois cinétiques de type Arrhenius qui sont toutes de premier ordre. Les paramètres cinétiques à estimer sont alors le (ou les) facteur(s) d'Arrhenius et l' (ou les) énergie(s) d'activation pour chaque réaction du modèle considéré. Un critère de minimisation est défini ; il est basé sur l'erreur quadratique entre la sortie du modèle et les mesures expérimentales pour une ou plusieurs expériences.

$$\min_p J_1(p) = \sum_{i=1}^{N_{ex}} \sum_{j=1}^{N_m} w_{ij} (y_{ij} - z_{ij}(t_{ij}, m, p, T_{ij}))^2 \quad (2)$$

N_{ex} et N_m sont respectivement le nombre d'expériences et le nombre de mesures de chacune de ces expériences. y_{ij} représente la $j^{ième}$ mesure expérimentale de la $i^{ième}$ expérience. w_{ij} correspond au facteur de pondération utilisé pour donner une importance relative à chaque terme de la (ou des) somme(s). Sous forme vectorielle, l'expression précédente peut être décrite comme :

$$\min_p J_1(p) = (Y - Z(p))^T W (Y - Z(p)) \quad (3)$$

Y et $Z(p)$ représentent respectivement les vecteurs de la masse normalisée totale expérimentale et de la masse normalisée totale simulée, avec W qui est la matrice de pondération définie comme l'inverse de la matrice covariance des erreurs de mesure.

Pour le problème d'estimation des paramètres, une version de la méthode de Levenberg-Marquardt est utilisée. Le vecteur p solution est déterminé en utilisant la procédure itérative suivante :

$$p^{k+1} = p^k + [X^{kT} X^k + \mu^k \Omega^k]^{-1} X^{kT} (Y - Z^k) \quad (4)$$

Ω^k et μ^k sont respectivement une matrice de relaxation et un paramètre de relaxation pour chaque itération k . L'objectif principal du terme $\mu^k \Omega^k$ est d'atténuer les instabilités dues au caractère de mauvais conditionnement du problème. X représente la matrice de sensibilité évaluée à chaque itération et est donnée par :

$$X = \left[\frac{\partial Z(p)^T}{\partial p} \right]^T = \begin{bmatrix} \frac{\partial z_{11}}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial z_{11}}{\partial p_{np}} \\ \frac{\partial z_{12}}{\partial p_1} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial z_{NexNm}}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial z_{NexNm}}{\partial p_{np}} \end{bmatrix} \quad (5)$$

où np est le nombre de paramètres. Cette matrice de sensibilité permet une analyse de l'interdépendance des paramètres à estimer, et ses éléments X_{ij} sont appelés coefficients de sensibilité. Ils représentent, en chaque point de mesure et pour chaque paramètre, l'influence de ces derniers sur la sortie du modèle. Dans nos travaux, l'évaluation de ces coefficients s'effectue à l'aide d'une approximation par différences finies centrées. Une faible variation d'un coefficient de sensibilité indique qu'une modification de la valeur du paramètre considéré amène une très légère variation du modèle (le problème se retrouve alors mal conditionné). Afin de comparer de façon plus judicieuse les coefficients de sensibilité obtenus, on multiplie chacun d'entre eux par le paramètre pris en compte par les coefficients considérés (Equation 6). Ces coefficients de sensibilité relative X_{ij}^+ sont tous à présent de dimension égale :

$$X_{ij}^+ = X_{ij} \cdot p_j \quad (6)$$

Une variation trop faible des coefficients de sensibilité relative peut compliquer l'estimation des paramètres cinétiques recherchés. Afin d'y remédier, on utilise une reparamétrisation qui permet d'obtenir une meilleure homogénéisation des variations de ces coefficients de sensibilité relative (voir plus bas).

La méthode de Levenberg-Marquardt, comme décrite précédemment, est une méthode itérative utilisée en raison de la nature non-linéaire du problème d'estimation et des coefficients de la matrice de sensibilité qui dépendent des valeurs des paramètres inconnus. Toutefois, cette méthode nécessite des valeurs initiales pour les paramètres recherchés afin d'entreprendre les calculs numériques. D'après ces valeurs initiales choisies au préalable pour la première itération, on détermine la variation de la masse totale théorique, c'est la résolution du problème direct. Le critère de minimisation est ensuite évalué et de nouvelles valeurs des paramètres inconnus sont estimées. La procédure d'estimation se poursuit jusqu'à ce que la convergence des paramètres estimés soit atteinte, c'est à dire jusqu'à ce qu'il n'y ait plus qu'un changement négligeable des valeurs des paramètres. Cependant, il faut prendre en considération que la méthode de Levenberg-Marquardt utilisée est une méthode locale, et donc qu'on n'est pas certain d'obtenir une solution globale.

2.2 Reparamétrisation des paramètres cinétiques

L'importance significative des coefficients de sensibilité pour l'estimation de paramètres a été clairement montrée (Beck et Arnold, 1977). Pour éviter que le problème inverse (ou problème d'optimisation) soit mal conditionné et afin d'améliorer sa résolution, on augmente les valeurs des coefficients de sensibilité par l'emploi d'une reparamétrisation des paramètres cinétiques. La nouvelle expression de la constante cinétique, qui est donnée par l'Equation (7) suivante, est égale à l'originale.

$$k_r = k = \exp(A_r) \cdot \exp\left(-\frac{E_r}{T}\right) \quad (7)$$

Ainsi les deux nouveaux paramètres cinétiques A_r et E_r , sont définis par rapport aux paramètres originaux A et E (Equation 8). L'influence d'une telle reparamétrisation est montrée dans le paragraphe qui rassemble les résultats.

$$A_r = \ln(A)$$

$$E_r = \frac{E}{R} \quad (8)$$

2.3 Notion de région de confiance et intervalles de confiance des paramètres

La précision des paramètres cinétiques estimés, qui doit être connue si possible, peut être liée à la notion de région de confiance. En effet, dans le cas où il y aurait seulement deux paramètres p' et p'' , et si l'on trace les différents jeux de paramètres dans l'espace des paramètres (plan p' - p''), l'orientation et la forme de la région couverte ne sont pas aléatoires (Issanchou, 2002). Une petite région de confiance indique une meilleure précision des paramètres estimés que dans le cas d'une région de confiance qui serait plus grande. L'élément qui combine l'information sur l'erreur de mesure grâce à la matrice de pondération W et l'information sur la sensibilité de la masse totale estimée par rapport aux paramètres grâce à la matrice de sensibilité (Equation 5), est la matrice d'information de Fisher F (Equation 9). Pour les paramètres d'un modèle, l'inverse de la matrice d'information de Fisher (F^{-1}) est une approximation de la matrice de variance-covariance des paramètres. Plus précisément, elle est la borne inférieure de la matrice de Cramer-Rao de variance-covariance des paramètres (Walter, 1994 ; Beck et Arnold, 1977).

$$F = X^T \cdot W \cdot X \quad (9)$$

La matrice d'information de Fisher permet de fournir une information sur la qualité de l'estimation des paramètres au voisinage du vecteur « vrai » des paramètres recherchés. Le volume de la région de confiance est proportionnel au déterminant de l'inverse de la matrice d'information de Fisher (F^{-1}) comme montré dans l'Equation (10) suivante (Issanchou, 2002) :

$$v(\kappa) \propto \det^{1/2}(F^{-1}) \quad (10)$$

Une diminution du volume de la région de confiance des paramètres implique une diminution des intervalles de confiance associés à ces mêmes paramètres. D'un point de vue mathématique, une expérience permettant de réduire la valeur du déterminant de l'inverse de la matrice d'information de Fisher, autrement dit de maximiser le déterminant de la matrice d'information de Fisher, sera dite « expérience optimale ». Les matrices X et F dépendent des valeurs des paramètres en raison de la non linéarité du modèle. Le critère $J_2(p)$ utilisé, et permettant de rechercher l'expérience optimale, est un critère dit de D-optimalité.

$$\max_{\beta} J_2(p) = \det(F) \quad (11)$$

β est le jeu recherché des conditions opératoires amenant à la maximisation du critère $J_2(p)$.

Une expression approchée de l'intervalle de confiance pour chacun des paramètres est donnée par (Issanchou, 2002) :

$$p_i = p_i^* \pm (2\kappa/H_{ii})^{1/2} \quad (12)$$

où p_i^* est le $i^{\text{ème}}$ paramètre estimé, H_{ii} est l'élément diagonal de la matrice Hessienne du critère de minimisation $J_1(p^*)$. Les valeurs des éléments H_{ii} sont déterminées à l'aide d'une approximation par différences finies centrées d'ordre 2. κ est le niveau de confiance désiré à ne pas dépasser pour la somme de la valeur absolue de l'écart entre $J_1(p)$ et $J_1(p^*)$. D'après l'Equation (12), les intervalles de confiance sont donc centrés sur la valeur estimée des paramètres.

2.4 Recherche des conditions opératoires expérimentales optimales

Dans ce travail, les transferts thermiques internes et externes à l'échantillon placé dans la thermobalance sont négligés. L'échantillon solide est donc supposé homogène en température et en composition. Avec un tel modèle, la masse initiale de l'échantillon, le débit et la nature du gaz vecteur n'ont aucune influence. La seule condition opératoire ayant une influence et prise en compte par le modèle est la température. C'est donc le profil temporel de la température appliquée à l'échantillon qui va être déterminé de manière optimale. Pour déterminer ce dernier, le temps de réaction t_f de la dégradation

thermique va être divisé en N sous-intervalles finis de longueurs égales (Δt) de telle sorte que chaque sous-intervalle ait une longueur donnée par :

$$\Delta t = \frac{t_f}{N} \quad (13)$$

On recherche alors les profils linéaires successifs pour chacun des sous-intervalles de façon à ce que la température soit donnée, pour le $k^{\text{ième}}$ sous-intervalle, par :

$$T_{(t)} = T_{(k)} + \left(\frac{T_{(k+1)} - T_{(k)}}{\Delta t} \right) \cdot (t - t_{(k)}) \quad (14)$$

où $T_{(k)}$ et $T_{(k+1)}$ sont respectivement la température initiale et finale du $k^{\text{ième}}$ sous-intervalle aux temps $t_{(k)}$ et $t_{(k+1)}$. Si on définit β_k comme la pente de température du $k^{\text{ième}}$ sous-intervalle, on obtient alors :

$$T_{(t)} = T_{(k)} + \beta_k \cdot (t - t_{(k)}) \quad (15)$$

Des bornes inférieures et supérieures sont définies pour les valeurs de β_k à estimer. Ces bornes sont choisies en accord avec les possibilités réelles du dispositif expérimental utilisé et des conditions opératoires initiales.

Le problème d'optimisation considéré (Equation 11) est résolu à l'aide d'une méthode itérative qui est ici la méthode du simplex. Elle permet d'obtenir un bon compromis entre la précision de la solution obtenue et le temps de calcul nécessaire.

2.5 Procédure mise en place pour la détermination d'un profil de température optimal

La procédure proposée dans cet article pour la détermination du profil de température optimal est montrée sur la Figure 1.

La première étape, qui n'est pas exposée sur cette figure, consiste tout d'abord à estimer un premier jeu de paramètres cinétiques p_1^* d'un modèle donné à partir d'une expérience thermogravimétrique réalisée pour une vitesse de chauffe prise constante (dans notre cas, nous avons considéré une vitesse de chauffe égale à $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Les intervalles de confiance associés aux paramètres p_1^* sont également déterminés. Sur la partie gauche de la Figure 1, l'enchaînement des différentes étapes de la méthode est présenté :

- à partir de la première expérience et des valeurs des paramètres p_1^* , la matrice de sensibilité X et la matrice d'information de Fisher F sont calculées,
- à partir de ces deux matrices, le critère $J_2(p)$ est évalué,
- un nouveau profil de température est estimé par la méthode du simplex de manière itérative pour maximiser le critère $J_2(p)$, qui nécessite le calcul des matrices X et F .

Sur la partie droite de la Figure 1, la suite de la procédure est décrite :

- une fois le profil de température optimal trouvé (il correspond au maximum de $J_2(p)$), l'expérience thermogravimétrique correspondante est réalisée,
- une nouvelle estimation des paramètres cinétiques est entreprise à partir des résultats de cette nouvelle expérience. La nouvelle solution est notée p_2^* ,
- un nouveau calcul d'intervalles de confiance des paramètres p_2^* est réalisé.

Les valeurs respectives de p_1^* et p_2^* sont comparées ainsi que leurs intervalles de confiance respectifs.

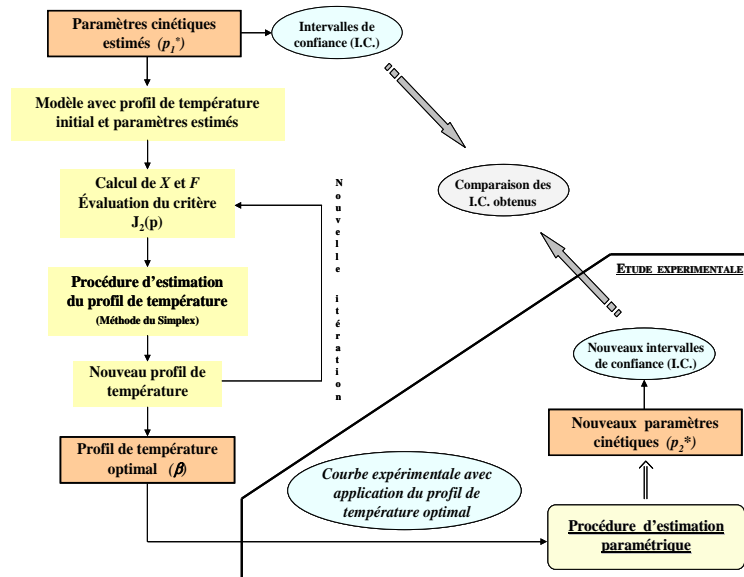


Figure 1. Procédure de détermination d'un profil de température optimal.

3. Résultats

Dans cet article, on présente les résultats obtenus par application de la procédure présentée précédemment sur l'étude de la dégradation thermique de la cellulose (type Aldrich). On évalue tout d'abord les paramètres cinétiques p_1^* et leurs intervalles de confiance, puis on détermine l'expérience optimale à réaliser et par application de celle-ci, on montre que les nouveaux intervalles de confiance liés aux nouveaux paramètres cinétiques p_2^* sont meilleurs que ceux évalués précédemment. Le schéma réactionnel considéré pour décrire la dégradation thermique de la cellulose (Bradbury et al., 1979) est montré sur la figure suivante :

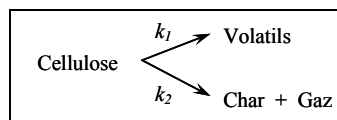


Figure 2. Schéma réactionnel considéré pour décrire la dégradation thermique de la cellulose.

3.1 Influence de la reparamétrisation

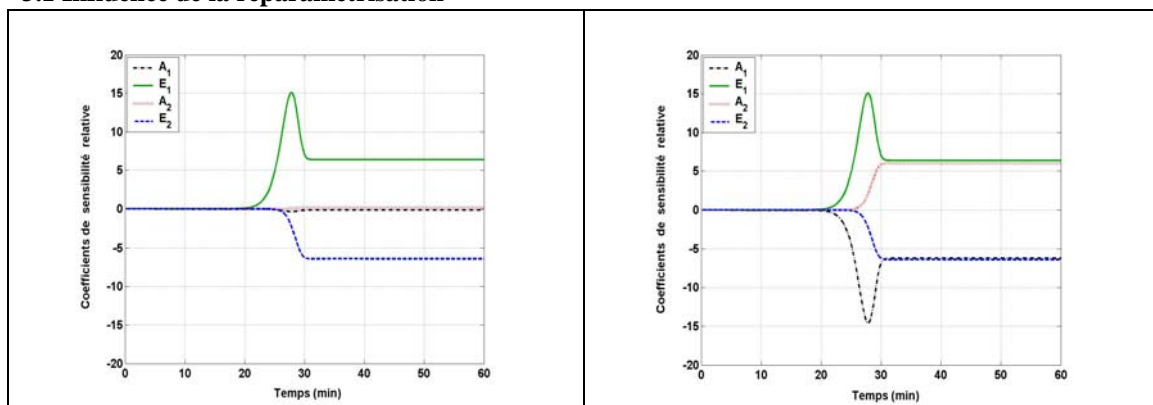


Figure 3. Evolutions des coefficients de sensibilité relative en fonction du temps (en min) sans reparamétrisation (gauche) et avec reparamétrisation (droite).

Afin d'obtenir une meilleure homogénéisation des variations des coefficients de sensibilité relative, on utilise une reparamétrisation des paramètres cinétiques (Equations 7 et 8).

On peut observer sur la Figure 3, l'influence d'une telle reparamétrisation sur les évolutions temporelles des coefficients de sensibilité relative. Sans reparamétrisation, les coefficients de sensibilité relative des facteurs d'Arrhenius sont faibles par rapport aux coefficients associés aux énergies d'activation. L'emploi de la reparamétrisation permet de modifier l'évolution des premiers coefficients et va permettre une estimation plus précise des facteurs d'Arrhenius. Les différentes évolutions des coefficients de sensibilité relative présentées sur la Figure 3 ont été réalisées en considérant les paramètres cinétiques estimés dans le paragraphe suivant. Ces paramètres ont été évalués à partir d'une expérience thermogravimétrique réalisée avec un échantillon de cellulose et pour une vitesse de chauffe égale à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.2 Etude expérimentale

Des expériences thermogravimétriques ont été réalisées, afin d'étudier la dégradation thermique de la cellulose (Aldrich), à l'aide d'une thermobalance SetaramTM 92-16.18. La vitesse de chauffe est prise égale à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et l'analyse s'effectue avec un débit volumique constant d'azote ($33\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Une faible quantité de cellulose (11 mg) a été employée pour favoriser un régime purement cinétique de la décomposition thermique de l'échantillon solide. Les résultats des estimations des paramètres cinétiques p_1^* et p_2^* sont exposés dans le Tableau 1, ainsi que les valeurs des intervalles de confiance associés à chacun des paramètres.

La Figure 4 représente les évolutions de la masse normalisée totale expérimentale et estimée en fonction du temps. On observe que le modèle conduit à une fin de réaction plus rapide que dans la réalité expérimentale.

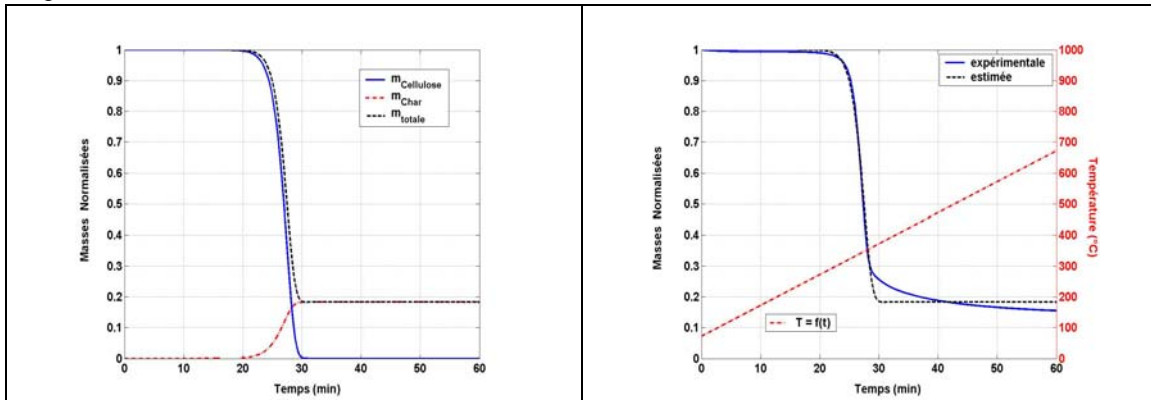


Figure 4. Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min), pour une vitesse de chauffe égale à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (gauche) ; et évolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides présentes dans le schéma réactionnel considéré (droite).

D'autres résultats, qui ne sont pas présentés dans cet article, ont montré que la prise en compte d'ordres de réaction différents de 1 permet d'améliorer la qualité du modèle. A partir des paramètres p_1^* estimés, on détermine le profil de température optimal qui est montré sur la Figure 5 (gauche). Dans notre cas, le temps de réaction est fixé à 60 minutes et est divisé en 12 sous-intervalles ayant chacun une durée de 5 minutes. Les bornes inférieures et supérieures sont respectivement prises égales à 0 et $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les valeurs optimales successives des vitesses de chauffe obtenues, exprimées en $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et pour chaque sous-intervalle de 5 minutes, sont : 7.45, 7.91, 5.08, 9.54, 3.74, 0.89, 4.90, 7.71, 4.02, 5.39, 7.37 et 6.53.

Table 1. Résultats de l'estimation des paramètres cinétiques de la dégradation thermique de la cellulose (Aldrich) et intervalles de confiance associés avec une vitesse de chauffe égale à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et avec application du profil de température optimal.

	Vitesse de chauffe ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Paramètres cinétiques et intervalles de confiance				Cellulose	
		A_1 (min^{-1})	E_1 (J.mol $^{-1}$)	A_2 (min^{-1})	E_2 (J.mol $^{-1}$)	$J_1(p)$	F.M.
p_1^*	10	$3,75\cdot 10^{19} \in [2,10 - 6,69\cdot 10^{19}]$	$234\,904 \pm 2\,846$	$3,88\cdot 10^{12} \in [1,19 - 12,7\cdot 10^{12}]$	$160\,967 \pm 5\,850$	1,337	$4,530\cdot 10^{-4}$
p_2^*	Profil optimal	$4,95\cdot 10^{19} \in [3,87 - 6,35\cdot 10^{19}]$	$234\,162 \pm 1\,220$	$4,87\cdot 10^{12} \in [3,03 - 7,82\cdot 10^{12}]$	$160\,618 \pm 1\,345$	1,433	$4,857\cdot 10^{-4}$

La valeur finale du critère de maximisation $J_2(p)$ est égale à $4,15 \cdot 10^{16}$; cette valeur était initialement égale à $4,08 \cdot 10^6$ (obtenue pour un profil de température initial constant qui est égal à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et en considérant les paramètres initiaux p_1^*). L'estimation des paramètres p_2^* et des intervalles de confiance associés, est exécutée à partir de la courbe expérimentale réalisée avec application du profil de température optimal. La Figure 5 (gauche) représente les évolutions de la masse totale expérimentale et estimée, ainsi que l'évolution du profil de température optimal expérimental. L'évolution des coefficients de sensibilité relative liés aux paramètres p_2^* sont montrés sur la Figure 5 (droite). Les résultats des estimations des paramètres cinétiques donnés dans le Tableau 1 montrent que l'on obtient deux jeux de paramètres p_1^* et p_2^* qui sont différents. En ce qui concerne les valeurs des intervalles de confiance associés à chacun des paramètres cinétiques, on observe que la prise en compte du profil de température optimal réduit significativement ces valeurs.

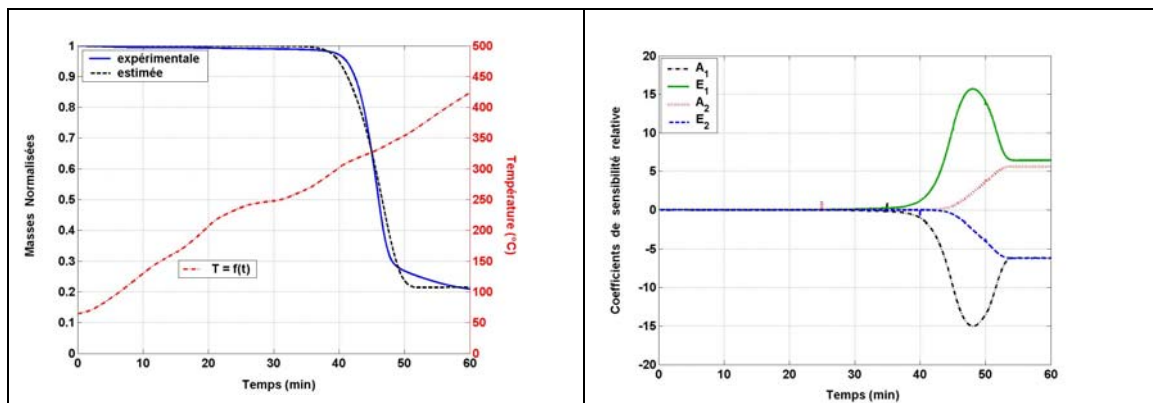


Figure 5. Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution du profil de température optimal expérimental en fonction du temps en min (gauche) ; et évolution temporelle des coefficients de sensibilité relative (droite).

4. Conclusion

Dans cette étude, nous avons présenté les premiers résultats concernant l'évaluation d'une expérience optimale réalisée avec une thermobalance dans le but d'améliorer la précision des paramètres cinétiques estimés. Pour approfondir la méthode, il serait intéressant de déterminer l'influence du nombre de profils linéaires successifs ou de la durée de chaque sous-intervalles. Afin de confirmer ces premiers résultats et de démontrer les réels avantages de l'approche proposée, il est également envisagé d'évaluer le nombre d'expériences ATG nécessaires (isotherme ou non-isotherme) pour obtenir des intervalles de confiance similaires à ceux obtenus par l'expérience optimale. Par ailleurs, la conception optimale d'expériences avec un dispositif ATG pourrait être employée pour la discrimination de modèle, c'est à dire pour identifier le meilleur modèle cinétique parmi plusieurs modèles proposés.

Références

- Bauer, I., Bock, H.G., Körkel, S., J.P. Schlöder, 2000. Journal of Computational and Applied Mathematics 120, 1.
- Beck, J., K. Arnold, 1977. Parameter Estimation in Engineering and Science. Wiley Interscience, New-York.
- Bradbury, A.G.W., Shafizadeh, F., Y. Sakai, 1979. Journal of Applied Polymer Science 23, 3271.
- Issanchou, S., 2002. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Loulou, T., Salvador, S., J.-L. Dirion, 2003. Chemical Engineering Research and Design. Trans. IChemE A 81, 1265.
- Reverte, C., Dirion, J.-L., M. Cabassud, 2005. 10^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Toulouse.
- Walter, E., Pronzato L., 1994. Identification de modèles paramétriques : A partir de données expérimentales. Ed. Masson, Paris.