



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

جامعة وهران 2 محمد بن أحمد
Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed

معهد الصيانة و الأمن الصناعي
Institut de Maintenance et de Sécurité Industrielle

Département de Sécurité Industrielle et Environnement

MÉMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Hygiène et Sécurité Industrielle
Spécialité : Sécurité Prévention Intervention

Thème

**Risques, Prévention et Protection Contre les Emballlements
Thermiques : Sécurité De La Réaction Chimique**

Présenté et soutenu publiquement par :

Kaddouri Amira

et

Grada Hossem Eddine

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Etablissement	Qualité
Dr A.Nadji	MA	-	Président
Mr Keddar Mohammed	MAA	Université Oran 2	Encadreur
Mr Guetarni Mohammed.I	MCB	Université Oran 2	Examineur

Année 2019/2020



REMERCIEMENTS

Nous remercions Dieu le tout puissant avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de notre stage et qui nous ont aidées lors de la rédaction de ce mémoire.

Nous voudrions en premier lieu remercier encadreur Mr M. KEDDAR, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter nos réflexions.

Nous tenons à adresser nos remerciements à Dr A.Nadji président de notre jury .Nous remercions également Mr Guetarni Mohammed.I pour avoir accepté d'être examinateur de notre travail de mémoire, pour l'intérêt et le temps qu'ils ont portés à notre travail. Qu'ils trouvent ici nos considérations les plus sincères.



DEDICACES

Nous dédions ce travail :

À nos chers parents,

Aucune dédicace ne saurait exprimer notre respect, notre amour éternel et notre considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour notre instruction et notre bien-être.

Nous vous remercions pour tout le soutien et l'amour que vous nous avez portez depuis notre enfance et j'espère que votre bénédiction nous accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés. Puisse qui dieu, vous accorde, bonheur, santé et longue vie.

À nos Frères et sœurs.

En signe de l'affection et du grand amour vous portons, les mots sont insuffisants exprimer notre profonde estime.

(AMIRA – HOUSSEM EDINE)

RÉSUMÉ

L'emballement de réaction représente 26,5 % des accidents recensés dans le monde, au cours de la période 1960-2000 et ça ne cesse d'augmenter, dans le domaine de la pétrochimie, L'étude de ce phénomène est primordial afin d'élaborer les mesures préventives et adaptives selon la classe de criticité identifiée prise par les entreprises afin de prévenir le risque d'emballement thermique et protéger les unités de fabrication lors des étapes de stockage, de transfert et / ou de réaction. Cette action passe essentiellement par la mise en place de mesures de maîtrise des risques, appelées également barrières de sécurité. Ces barrières correspondent à un ensemble d'éléments techniques et organisationnels nécessaires et suffisants pour réduire la probabilité d'occurrence des scénarios d'accidents majeurs et / ou limiter leurs effets.

Ces barrières se manifestent sous la forme d'événements de sécurités, qui sont des systèmes de dépressurisation qui vise à protéger les enceintes (réservoir, colonnes, réacteurs ...) contre les suppressions accidentelles. . Cependant le bon fonctionnement de ces événements, nécessite qu'ils soient dimensionnés correctement, afin de déterminer son l'aire capable de limiter la montée en pression du réacteur dans les conditions maximales de l'emballement de réaction, et l'efficacité de ce système de dépressurisation ne peut être garantie que s'il permet d'évacuer les fluides suffisamment pour limiter la suppression dans les enceintes aux niveaux convenable.

Le dimensionnement d'événements de protection des enceintes contre les risques d'emballement de réaction, il faut prendre en compte trois éléments de la vitesse de génération du gaz ou de la vapeur, du système chimique implique, les mécanismes de pressurisation et du régime hydrodynamique dans l'enceinte et dans le système de dépressurisation (l'événement).

Ces mesures passent contre les phénomènes d'emballement thermique « concepts et paramètres » associés au scénario d'emballement thermique permettent de procéder à une évaluation du risque thermique et de mettre en place des mesures préventives adaptées selon la classe de criticité identifiée : Ajustement des conditions opératoires, modifications des équipements, dimensionnement d'événements, etc.

Mots clés : Emballement thermique, événements, enceintes, risques, Protection, barrières de sécurité, Prévention, Evaluation, scénario.

ABSTRACT

The reaction runaway represents 26.5% of the accidents recorded in the world, during the period 1960-2000 and it does not cease increasing, in the field of petrochemicals, the study of this phenomenon is essential in order to " develop preventive and adaptive measures according to the identified criticality class taken by companies in order to prevent the risk of thermal runaway and protect manufacturing units during the storage, transfer and / or reaction stages. This action essentially involves the implementation of risk control measures, also called safety barriers. These barriers correspond to a set of technical and organizational elements necessary and sufficient to reduce the probability of occurrence of major accident scenarios and / or limit their effects.

These barriers appear in the form of safety vents, which are depressurization systems that aim to protect the enclosures (tank, columns, reactors, etc.) against accidental deletions. However, the proper functioning of these vents requires that they be sized correctly, in order to determine its area capable of limiting the rise in pressure of the reactor under the maximum conditions of the reaction runaway, and the efficiency of this system. Depressurization can only be guaranteed if it allows enough fluids to be evacuated to limit the suppression in the enclosures to the proper levels.

The sizing of vents to protect the enclosures against the risk of reaction runaway, it is necessary to take into account three elements of the speed of gas or vapor generation, the chemical system involved, the pressurization mechanisms and the hydrodynamic regime in the enclosure and in the depressurization system (the vent).

These measures counteract the phenomena of thermal runaway "concepts and parameters" associated with the thermal runaway scenario allow an evaluation of the thermal risk to be carried out and the implementation of preventive measures adapted according to the identified criticality class: Adjustment of conditions operations, equipment modifications, sizing of vents, etc.

Keywords: Thermal runaway, vents, enclosures, risks, Protection, safety barriers, Prevention, Assessment, scenario,

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

N° TABLEAUX	INTITULE	PAGE
CHAPITRE I : QUELQUES NOTIONS SUR LES EMBALLEMENTS THERMIQUES		
Tableau I.1	Contenant les définitions lors d'un Scenario d'emballement	7
Tableau I.2	Liste des groupements explosophores	21
CHAPITRE II : DIFFERENTS TYPES DE REACTEURS		
Tableau II.1	Classification des réacteurs chimiques	40
Tableau II.2	Classement des réacteurs selon les critères	41
CHAPITRE III : RISQUES ET DANGERS LIES A L'EMBALLLEMENT THERMIQUE		
Tableau III.1	Qualification des niveaux de risque	94
CHAPITRE IV : METHODOLOGIE D'ANALYSE DES RISQUES / EVALUATION DES DANGERS INHERENTS EXCLUSIVEMENT A LA MISE EN ŒUVRE DES REACTIONS CHIMIQUES		
Tableau IV-1	Les principaux mots-guide et signification générale	118
Tableau IV-2	Exemple de tableau définissant les fonctions de sécurité	126
Tableau IV.3	Types de réactions responsables des accidents répertoriés	132
Tableau IV.4	Formulaire d'évaluation de la sécurité d'une réaction chimique dans les conditions prévues du procédé	137
Tableau IV.5	Effets dus à des dérives des paramètres chimiques du procédé	139
Table au IV.5.A	Spécification des matières premières	139
Tableau IV.5.B	Paramètres de la réaction	139
Tableau IV.5.C	Modification des conditions de la réaction	140
Tableau IV.6	Effets dus à un défaut de maîtrise de la température du milieu réactionnel	140
Tableau IV.6.A	Défaillance du refroidissement	140
Tableau IV.6.B	Chauffage inadapté	141
Tableau IV.6.C	Défaillance du système de contrôle de la température	141

Tableau IV.7	Effets dus à un défaut d'agitation du milieu réactionnel	141
Tableau IV.7.A	Absence d'agitation	141
Tableau IV.7.B	Défaillance de l'agitation	141
Tableau IV.8	Effets consécutifs à une dérive concernant le chargement des réactifs	142
Tableau IV.8.A	Quantités chargées inadaptées	142
Tableau IV.8.B	Débit d'alimentation des réactifs inadapté	142
Tableau IV.8.C	Contamination du milieu réactionnel par une substance incompatible	142
Tableau IV.8.D	Mauvais ordre d'introduction des réactifs	143
Tableau IV.9	Effets consécutifs à une dérive concernant la maintenance des installations	143
Tableau IV.9.A	Maintenance insuffisante	143
Tableau IV.9.B	Opérations de nettoyage mal maîtrisées	143
Tableau IV.9.C	Manque d'informations sur l'état d'une installation	143
Tableau IV.9.D	Maintenance non réglementée	144
Tableau IV.9.E	Défaillance d'une utilité	144
Tableau IV.10	Effets consécutifs à une erreur humaine individuelle	144
Tableau IV.10.A	Instructions écrites non suivies	144
Tableau IV.10.B	Erreur dans l'interprétation des informations	144
Tableau IV.10.C	Erreur de manipulation d'un opérateur	145
Tableau IV.10.D	Initiative malheureuse d'un opérateur	145
CHAPITRE V : METHODES DE MESURE POUR LA SECURITE THERMIQUE		
Tableau V.1	Les différents termes et équation de calcul de la chaleur de réaction	158

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

N° FIGURES	INTITULE	PAGE
CHAPITRE I : QUELQUES NOTIONS SUR LES EMBALLEMENTS THERMIQUES		
Figure I.1	Scenario d'emballage thermique	7
Figure I.2	Classement descriptif de la criticité des scénarios potentiels Graphe $T=f(\text{Criticité})$	11
Figure I.3	Disque de rupture avant et après éclatement, montage entre brides	12
Figure I.4	Disque de rupture surmontant un Réacteur	12
Figure I.5	Schéma représentant une soupape de sécurité	12
Figure I.6	Classification des systèmes réactionnels	14
Figure I.7	Profil de pression et de température pour un système vapogène, gassy et hybride selon Laurent [2003] et Etchells et al.	15
Figure I.8	Emplacement où se trouve un réacteur après une explosion thermique	16
Figure I.9	Débris d'un réacteur après une explosion thermique	16
Figure I.10	Diagramme de Nikolay Semenov	17
Figure I.11	Représentation d'un principe de réacteur parfaitement agité	17
Figure I.12	Production et dissipation de la chaleur dans le réacteur	18
Figure I.13	Graphique comparatif de la chaleur produite et la chaleur dissipée	18
Figure I.14	Graphique comparatif de la chaleur produite et la chaleur dissipée, effet du volume du réacteur	18
Figure I.15	Représentation du bilan thermique	22
Figure I.16	Graphique reprenant la température ONSET	32
CHAPITRE II : DIFFERENTS TYPES DE REACTEURS		
Figure II.1	Les trois types de réacteurs idéaux : a) réacteur discontinu ou BR; (b) réacteur à parfaitement agité; et (c) réacteur à écoulement piston	39
Figure II.2	Conception du bilan des réacteurs idéaux	40
Figure II.3	Représentation schématique des différents types de réacteurs	41
Figure II.4	La formulation bilan de matière sur un volume du réacteur	42
Figure II.5	Fonctionnement d'un réacteur discontinu ou en Batch	43
Figure II.6	Données de certaines caractéristiques relatives à un réacteur Batch	45
Figure II.7	Représentation schématique de réacteur type « batch »	45
Figure II.8	Détermination des données thermiques pour l'exemple de réaction d'addition à 30 ° C dans un calorimètre Calvet et suivie d'un balayage de température à 0,5 K min ⁻¹ à 300 ° C, afin de	49

	déterminer la chaleur de décomposition	
Figure II.9	Exemple de réaction de substitution effectuée dans un calorimètre à réaction en mode température contrôlée, décrit à la figure II.8. L'échelle de gauche représente le taux de dégagement de chaleur ($W\ kg^{-1}$) et les températures ($^{\circ}C$). L'échelle de droite représente la conversion. Les évaluations des données de sécurité sont la chaleur de réaction, la capacité thermique spécifique, la conversion et le T_{cf} en fonction du temps	49
Figure II.10	Représentation d'un réacteur semi-continu	51
Figure II.11	Représentation schématique de réacteur type « semi-batch »	53
Figure II.12	Les différents termes du bilan thermique d'un réacteur semi-discontinu isotherme (en kW) en fonction du temps. La capacité de refroidissement maximale du réacteur ($q_{ex, max}$) obtenue avec de l'eau froide à $5^{\circ}C$ est également représentée. La différence entre les deux courbes q_{rx} et q_{ex} représente l'effet de refroidissement par l'alimentation. Sa disparition à la fin de l'alimentation à 4 heures est visible	57
Figure II.13	Représentation schématique de réacteur type « continu agité »	61
Figure II.14	Réacteur continu agité	62
Figure II.15	Allumage et hystérésis dans le réacteur parfaitement agités au démarrage et à l'arrêt. Allumage et hystérésis dans le réacteur parfaitement agités au démarrage et à l'arrêt	65
Figure II.16	La MTSR en fonction de la température de réaction dans un réacteur parfaitement agités avec une réaction exothermique	66
Figure II.17	Réacteur continu tubulaire	67
Figure II.18	Bilan massique dans un réacteur à écoulement piston	68
Figure II.19	Réacteur à lit fixe	73
Figure II.20	Réacteur tubulaire garni avec un espace vide au-dessus de la région contenant le catalyseur	74
Figure II.21	Réacteur agité avec des régions complètement mélangées et partiellement mélangées	75
Figure II.22	Réacteur tubulaire à flux laminaire	76
Figure II.23	Réacteur avec recyclage	77
CHAPITRE III : DISQUES ET DANGERS LIES A L'EMBALLEMENT THERMIQUE		
Figure III.1	Scenario d'Emballement	87
Figure III-2	L'évolution de la puissance de refroidissement q_c et de la puissance libérée par une réaction chimique q_r en fonction de la température	90
Figure III.3	Représentation schématique d'un scenario de perte totale de refroidissement dans un réacteur fermé discontinu	93
Figure III.4	Classement de la criticité des scenarios potentiels	96
Figure III-5	Semenov – diagramme : Calcul de la température critique	100
Figure III-6	Variation de l'énergie libre lors d'une réaction de décomposition	104

CHAPITRE IV : METHODOLOGIE D'ANALYSE DES RISQUES / EVALUATION DES DANGERS INHERENTS EXCLUSIVEMENT A LA MISE EN ŒUVRE DES REACTIONS CHIMIQUES		
Figure IV-1	Le diagramme de la procédure adoptée lors d'une réunion Hazop	117
Figure IV.2	Organigramme de la procédure de l'examen Hazop	121
Figure IV.3	Processus d'évaluation de la sécurité de réactions chimiques dans les conditions normales du procédé (à redessiner car c'est une image)	129
Figure IV.4	Criticité des procédés chimiques	135
Figure IV.5	Processus d'évaluation de la sécurité de réactions chimiques dans le cadre de dérives de procédé	138
CHAPITRE V : METHODES DE MESURE POUR LA SECURITE THERMIQUE		
Figure V.1	Vue en coupe d'une DSC	148
Figure V.2	Schéma d'une DSC	148
Figure V.3	Vue en coupe du C80	150
Figure V.4	Calorimètre C80 SETARAM : Utilisation de la cellule détournement (LSPC, INERIS 2005)	150
Figure V.5	Appareil RSST (350 cm ³)	153
Figure V.6	Cellule RSST (10 cm ³)	153
Figure V.7	Vase de Dewar	154
Figure V.8	Vase de Dewar Contenant un récipient aux parois adiabatiques	154
Figure V.9	Schéma d'un ARC	155
Figure V.10	Appareil ARC	155
Figure V.11	Appareillage du calorimètre de réaction RC1 (Mettler Toledo)	156
Figure V.12	Schéma du circuit de fluide dans le thermostat associé au RC1	157
CHAPITRE VI : PREVENTION ET PROTECTION CONTRE LE RISQUE D'EXPLOSION THERMIQUE		
Figure VI.1	Diagramme pression-temps pour un emballement de réaction avec protection par un dispositif de décharge	176
Figure VI.2	Dispositifs de traitement en aval d'une ligne de décharge de réacteur	177

LISTE DES ABREVIATIONS

GLOSSAIRE

Lettres romaines

Paramètres	Description	Unité
A	Facteur pré-exponentiel	
CA	Concentration en réactif A	
C_p	Capacité calorifique du milieu réactionnel	J. (kg.K) ⁻¹
C_pech	Capacité calorifique de l'échantillon	
C_pcell	Capacité calorifique de la cellule de mesure	
d	Epaisseur de la paroi	m
dq₀/ dt	Flux de chaleur produit par la réaction à la température T ₀	
DIERS	Design Institute For Emergency Relief Systems (institut pour les systèmes de secours d'urgence)	
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie à balayage différentiel)	
dT_R/dt	Vitesse de montée en température du milieu réactionnel	K/s
E	Energie d'activation de la réaction	J/mole
E_a	Energie d'activation	
E_{final}	Energie à la fin de la réaction	
E_{initial}	Energie au début de la réaction	
f	Fonction du taux d'avancement de la réaction	
F(X)	Fonction des concentrations	
h_c	Coefficient de transfert du film externe	W/ (m ² .K)
h_R	Coefficient de transfert du film interne	W/ (m ² .K)
k	Constante de vitesse	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹
k₀	Facteur pré-exponentiel	
L_{critique}	La taille critique d'un réacteur	
m	Masse	kg
M_{TSR}	Maximum Temperature Synthesis Reaction (Température maximale de la réaction de synthèse)	
n	Nombre de moles	mol
P	Pression	
p	Paramètre cinétique (unité variable selon la loi cinétique)	
Q	Quantité de chaleur de la réaction	J
q_{AC}	Chaleur due à l'accumulation dans le milieu	W
q_{AD}	Puissance thermique due au réactif ajouté	W
q_{AG}	Puissance thermique dégagée par les éléments appartenant au système	W
q_{RX}	Puissance thermique de la réaction	W
q_{EX}	Puissance du système de refroidissement	W
q_p	Puissance thermique dégagée côté procédé	W
q_r	Puissance thermique dégagée côté utilité	W
Q_{RX}	Puissance thermique de la réaction	W
Q_u	Puissance thermique dégagée par la réaction	W
q_{Loss}	Puissance thermique perdue par les parois	W

Qref,t	Quantité de chaleur de la référence après la réaction	J
Qref,o	quantité de chaleur de la référence avant la réaction	J
r	Vitesse de la réaction	mol.L ⁻¹ .s ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
T	Température	K
T₀	Température absolue initiale	
T_b	La température d'ébullition du milieu réactionnel	
T_c	Température du système de refroidissement	
T_d	Température de décomposition	K
T_j	Température de la jaquette, de la double enveloppe	K
TMR	Time to Maximum Rate (Temps d'accès à la vitesse maximale de la réaction en régime adiabatique)	
TMR_{ad}	La <i>vitesse maximale en conditions adiabatiques</i>	
T_p	La température de procédé	
T_{TMRad=24h}	La température à partir de laquelle (TMR_{ad}) devient supérieur à 24h	
T_o	Température de départ de l'emballlement	K
T_r	Température du milieu réactionnel	K
U	Coefficient de transfert global	W/ (m ² .K)
V	Volume du milieu réactionnel	
X	taux de conversion	

Lettres grecques

Paramètre	Description	Unité
ΔH	La chaleur de réaction	J/mol
ΔH_r	Enthalpie de réaction	J.mol ⁻¹
ΔT_{ad}	Elévation de température adiabatique	K
ΔH_r	Enthalpie de réaction	J.mol ⁻¹
Φ	Facteur Phi	
φ	Coefficient de transfert de l'appareillage	W/(m ² .K)
λ	Conductivité thermique de la paroi	W/ (m ³ .K)

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Résumé	
Liste des Tableaux	
Liste des Figures	
Liste des Abréviations	
Introduction générale.....	1
Problématique.....	1

CHAPITRE I : QUELQUES NOTIONS SUR LES EMBALLEMENTS THERMIQUES

I-1. INTRODUCTION	4
I-2. DEFINITIONS DE L'EMBALLLEMENT THERMIQUE	4
I-3. DOMAINE D'APPLICATION	6
I-4. SCENARIO D'EMBALLLEMENT THERMIQUE	6
I-5. CRITICITE DES SCENARIOS D'EMBALLLEMENT THERMIQUE	10
I-6. EVENTS DE SECURITE	11
I-6-1. Disque de rupture	11
I-6-2. Soupape	12
I-7. DIMENSIONNEMENT DE L'EVENT DE SECURITE	12
I-8. EXPLOSION THERMIQUE	16
I-8-1. Théorie de Semenov.....	17
I-8-2. Processus type d'une explosion thermique	20
I-8-3. Caractéristiques des systèmes pouvant conduire à une explosion thermique	20
I-8-4. Installations pouvant être le siège d'une explosion thermique	21
I-8-5. Facteurs liés à la structure chimique des substances manipulées	21
I-9. BILAN DE CHALEUR	21
I-10. PARAMETRES IMPORTANTS POUR LA CARACTERISATION D'UNE REACTION ...	22
I-10-1. Paramètres thermodynamiques	22
I-10-1-1. Enthalpie de réaction et de décomposition « $(\Delta H_R - \Delta H_{DEC.})$ ».....	22
I-10-1-2. Chaleur spécifique « Cp »	23
I-10-1-3. Montée en température « $\Delta T_{ADSYS} - \Delta T_{AD}$ ».....	23
I-10-1-4. Température maximale de la réaction de synthèse (MTR)	24
I-10-1-5. Bilans thermiques des matières	25
I-10-1-5-1. Production de chaleur par une réaction	25
I-10-1-5-2. Elimination de chaleur par le système de refroidissement	25
I-10-1-5-3. Accumulation de chaleur par le milieu réactionnel	26
I-10-1-5-4. Bilan thermique global	26
I-10-2. Paramètres cinétiques	28
I-10-2-1. Vitesse de réaction - ordre de la réaction	28
I-10-2-2. Temps disponible jusqu'à la vitesse maximale (TMR).....	29
I-10-2-2. Phénomènes auto catalytiques	30
I-11. PARAMETRES IMPORTANTS POUR LA SECURITE DEPENDANT DES EQUIPEMENTS UTILISENT.....	31
I-11-1. Facteur Φ	31

I-11-2. Choix des cellules	32
I-11-3. Temperature ONSET (T_{ONSET})	32
I-11-4. Coefficient « U ».....	33
I-12. MODES DE FONCTIONNEMENT.....	33
I-12-1. Type de mesure	33
I-12-1-1. Flux thermique	33
I-12-1-2. Compensation de puissance	34
I-12-2. Différents modes d'analyse thermique	34
I-12-2-1. Mode isotherme	34
I-12-2-2. Mode adiabatique	34
I-12-2-3. Mode pseudo-adiabatique	35
I-12-2-3. Mode isoperibolique.....	35
I-13. CONCLUSION	35

CHAPITRE II : DIFFERENTS TYPES DE REACTEURS

II-1. INTRODUCTION	37
II-2. REACTEURS IDEAUX.....	38
II-2-1. Introduction	38
II-2-2. Bilan des réacteurs idéaux	40
II-3. REACTEUR DISCONTINU (FERME).....	43
II-3-1. Introduction	43
II-3-2. Réacteur batch	45
II-3-2-1. Définition du réacteur batch	45
II-3-2-2. Bilan matière du réacteur	45
II-3-2-3. Bilan Thermique	45
II-3-2-4. Aspects de sécurité	48
II-3-2-4-1. Détermination des données pertinentes pour la sécurité	48
II-3-2-4-2. Règles pour le Fonctionnement sur des réacteurs discontinus	50
II-4. REACTEUR SEMI-CONTINU	51
II-4-1. Introduction	51
II-4-2. Réacteur semi - batch	53
II-4-2-1. Définition	53
II-4-2-2. Bilan matière du réacteur	54
II-4-3. Bilan thermique	55
II-4-3-1. Production de chaleur	55
II-4-3-2. Effet thermique de l'alimentation	55
II-4-3-3. Élimination de la chaleur	56
II-4-3-3. Accumulation de la chaleur	56
II-4-3-5. Aspects de sécurité	58
II-4-4. Aspects de sécurité	59
II-5. REACTEUR CONTINU (OUVERT)	59
II-5-1. Introduction	59
II-5-2. Réacteur continu agité	61
II-5-2-1. Définition	61
II-5-2-2. Bilan matière du réacteur	62

II-5-2-3. Bilan thermique	62
II-5-2-4. Aspects de sécurité	64
II-5-2-4-1. Instabilités au démarrage ou à l'arrêt	64
II-5-2-4-2. Comportement en cas de panne de refroidissement	65
II-5-3. Réacteur continu tubulaire ou à piston	66
II-5-3-1. Définition	66
II-5-3-2. Bilan matière du réacteur	67
II-5-3-3. Bilan thermique	68
II-5-3-4. Capacités d'échange de chaleur	69
II-5-3-5. Aspects de sécurité passive des réacteurs tubulaires	69
II-6. REACTEUR A ECOULEMENT PISTON	70
II-6-1. Généralités / définition.....	70
II-6-2. Définition du réacteur à écoulement piston	71
II-6-3. Cas de réacteur à lit fixe.....	72
II-7. REACTEURS NON IDEAUX.....	73
II-7-1. Réacteur tubulaire avec bypass	74
II-7-2. Réacteur agité avec mélange incomplet	74
II-7-3. Réacteur tubulaire a flux laminaire	75
II-8. AUTRES REACTEURS.....	76
II-8-1. Réacteur avec recyclage.....	76
II-8-2. Cascade de réacteurs.....	78
II-9. CONCLUSION	78

CHAPITRE III : RISQUES ET DANGERS LIES A L'EMBALLEMENT THERMIQUE

III-1. INTRODUCTION.....	80
III-2. CAUSES D'EMBALLEMENT THERMIQUE	81
III-2-1. Différentes causes	81
III-2-1-1. Réaction en elle-même	81
III-2-1-2. Produits instables	82
III-2-1-3. Déviations de la réaction	82
III-2-2. Causes des principaux accidents survenus les 25 dernières années (Étude réalisée par l'INERIS et le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, DPPR / SEI / BARPI.)	82
III-2-2-1. Accidentologie	82
III-2-2-1-A. Circonstances d'accident de Seveso et les enseignements tirés de cet accident	82
III-2-2-1-B. Circonstances de l'accident de Bhopal et les enseignements tirés de cet accident	84
III-2-2-1-C. Circonstances accident de Griesheim et les enseignements tirés de cet accident	85
III-3. PHENOMENES D'EMBALLEMENT THERMIQUE	86
III-4. RISQUE D'EMBALLEMENT THERMIQUE	87
III-4-1. Introduction.....	87
III-4-2. Analyse de risques	87

III-5. CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES RISQUES D'EMBALLEMENT DE REACTION	89
III-5-1. Introduction.....	89
III-5-2. Diagramme de Semenov	89
III-5-3. Estimation rapide du danger d'une réaction : montée en température adiabatique	92
III-5-4. Scénario d'emballlement thermique	92
III-5-4-1. Réaction de synthèse	93
III-5-4-2. Réaction de décomposition et réaction secondaire	94
III-5-4-3. Classification de la criticité des scénarios	94
III-6. ETUDE DU RISQUE D'EXPLOSION THERMIQUE	96
III-6-1. Introduction.....	96
III-6-2. Description de système étudié	96
III-6-3. Aspects liés à l'étude du risque d'explosion thermique	97
III-6-3-1. Réaction de synthèse	97
III-6-3-2. Sensibilité paramétrique	98
III-6-3-3. Température critique	98
III-6-3-4. Période d'une explosion thermique, le concept de $t_{mr_{ad}}$	100
III-6-4. Synthèse des éléments recueillis dans l'étude de risque d'explosion thermique	102
III-7. DANGERS LIES A L'EXPLOSION THERMIQUE	102
III-7-1. Introduction.....	102
III-7-2. Dangers inhérents à la réaction désirée	103
III-7-3. Dangers inhérents à la réaction non désirée (subséquentes et/ou décomposition)	104
III-7-4. Dangers liés aux vapeurs ou gaz émis	106
III-7-4-1. Inflammabilité des gaz et des vapeurs.....	106
III-7-4-1-A. La toxicité aiguë éventuelle des vapeurs ou gaz émis	106
III-7-4-1-B. Inflammabilité.....	107
III-8. CHAMP REGLEMENTAIRE (DIRECTIVE SEVESO II)	107
III-9. CONCLUSION	110

CHAPITRE IV : METHODOLOGIE D'ANALYSE DES RISQUES / EVALUATION DES DANGERS INHERENTS EXCLUSIVEMENT A LA MISE EN ŒUVRE DES REACTIONS CHIMIQUES

CHAPITRE IV-PREMIERE PARTIE : METHODOLOGIE D'ANALYSE DES RISQUES

IV-1. PREAMBULE : ANALYSE DES RISQUES	112
IV-2. INTRODUCTION.....	113
IV-3. ANALYSE PRELIMINAIRE DES RISQUES (APR)	114
IV-4. METHODE HAZOP	115
IV-4-1. Principe général	115
IV-4-2. Phase préparatoire	119
IV-4-2-1. Exigences de conception et intentions de conception	119
IV-4-2-2. Constitution de l'équipe de travail	119
IV-4-2-3. Constitution des documents de travail.....	119
IV-4-3. Session de travail et mise en œuvre de la méthode Hazop	120
IV-4-4. Enregistrement et suivi des résultats	120

IV-4-5. Limites et avantages de la méthode	121
IV-5. L'ARBRE DE DEFAILLANCE.....	122
IV-5-1. Historique et domaine d'application	122
IV-5-2. Principe	122
IV-5-3. Définition de l'évènement redoute.....	123
IV-5-4. Limites et avantages	124
IV-6. L'ARBRE DE D'EVENEMENT.....	124
IV-6-1. Historique et domaine d'application	124
IV-6-2. Principe	124
IV-6-3. Déroulement	125
IV-6-3-1. Définition de l'évènement initiateur.....	125
IV-6-3-2. Identification des fonctions de sécurité	125
IV-6-3-3. Construction de l'arbre	126
IV-6-3-4. Exploitation de l'arbre	126
IV-6-4. Limites et avantages	127
IV-7. CONCLUSION.....	127

CHAPITRE IV-DEUXIEME PARTIE : EVALUATION DES DANGERS INHERENTS EXCLUSIVEMENT A LA MISE EN ŒUVRE DES REACTIONS CHIMIQUES

IV-8. INTRODUCTION.....	128
IV-9. EVALUATION DES DANGERS LIES A LA MISE EN ŒUVRE DE REACTIONS DANS LES CONDITIONS PREVUES DU PROCEDE	128
IV-9-1. Evaluation de la quantité de chaleur et de la puissance thermique susceptibles d'être produites par le système réactionnel et de la quantité de gaz susceptibles d'être produits par ce dernier	128
IV-9-1-1. Evaluation de la quantité de chaleur et de la puissance thermique susceptibles d'être produites par le système réactionnel.....	130
IV-9-1-2. Evaluation de la quantité de gaz susceptibles d'être produits par le système réactionnel.....	131
IV-9-2. Evaluation du risque de perte de contrôle d'une réaction chimique	132
IV-9-2-1. Accidentologie	132
IV-9-2-2. Evaluation de la gravité de la perte de contrôle d'une réaction chimique	133
IV-9-2-2-A. Danger d'origine thermique	133
IV-9-2-2-B. Dangers liés aux vapeurs ou gaz émis.....	134
IV-9-2-3. Evaluation de la probabilité d'occurrence de la perte de contrôle de la réaction prévue	134
IV-8-2-4. Evaluation de la criticité de la mise en œuvre industrielle de réactions chimiques	135
IV-8-3. Conclusion sur l'évaluation de la sécurité d'une réaction chimique dans les conditions prévues du procédé	136
IV-10. EVALUATION DES DANGERS DE DERIVES DE REACTIONS CHIMIQUES	137
IV-10-1. Processus d'analyse de la sécurité de la mise en œuvre de réactions chimiques dans le cadre d'un procédé industriel.....	137
IV-10-2. Identification des déviations d'un procédé chimique et évaluation de leurs effets quant à la maîtrise des réactions chimiques mises en œuvre	138

IV-10-2-1. Effets dus à des dérives des paramètres chimiques du procédé	139
IV-10-2-2. Effets dus à un dysfonctionnement des installations	140
IV-10-3. Conclusion sur l'évaluation des risques de dérives d'un procédé chimique	145
IV-11. CONCLUSION	145

CHAPITRE V : METHODES DE MESURE POUR LA SECURITE THERMIQUE

V-1. METHODES EXPERIMENTALES POUR L'EVALUATION DU RISQUE D'EMBALLLEMENT THERMIQUE	147
V-1-1. Introduction	147
V-1-2. Mesures en progression de température par calorimétrie différentielle à balayage	147
V-1-2-1. DSC (Differential Scanning Calorimetry)	147
V-1-2-2. ATD (Analyse Thermique Différentielle)	149
V-2. CALORIMETRIE ISOTHERME DE CALVET	150
V-3. MESURES ADIABATIQUES OU PSEUDO-ADIABATIQUES	151
V-3-1. Introduction	151
V-3-2. Calorimètre type (RSST)	152
V-3-3. Vase Dewar ferme	153
V-3-3. ARC (Accelerating Rate Calorimeter)	154
V-4. MESURES ISOPERIBOLIQUES ET CALORIMETRIE REACTIONNELLE	155
V-4-1. Introduction	155
V-4-2. Calorimètre de réaction Mettler Toledo RC1	156
V-4-3. DRC (Calorimetre De Reaction Differentiel)	158
V-5. CONCLUSION	159

CHAPITRE VI : PREVENTION ET PROTECTION CONTRE LE RISQUE D'EXPLOSION THERMIQUE

VI-1. INTRODUCTION	160
VI-2. MOYENS DE PREVENTION ET DE PROTECTION	160
VI-2-1. Moyens de prévention	161
VI-2-1-1. Connaissance du milieu réactionnel	161
VI-2-1-2. Connaissance du procédé	161
VI-2-1-3. Contrôle de la pureté et de la concentration des réactifs mis en œuvre	162
VI-2-1-4. Disposition du matériel	162
VI-2-1-5. Contrôle du débit d'introduction d'un réactif	162
VI-2-1-6. Contrôle de la température du réacteur	162
VI-2-1-7. Agitation	164
VI-3. MOYENS DE PROTECTION - CALCUL DES EVENTS - TECHNOLOGIE DU DIERS	165
VI-3-1. Généralités	165
VI-3-2. Séparation gaz / liquide dans l'enceinte	167
VI-3-3. Qualité du fluide arrivant à l'orifice de l'évent	168
VI-3-4. Régime d'écoulement à l'orifice	168
VI-3-5. Dimensionnement des événements pour le contrôle des emballements thermiques	170
VI-3-6. Conclusion sur les techniques du DIERS	172

VI-4. PROTECTION DES REACTEURS	172
VI-4-1. Démarche générale du dimensionnement d'un dispositif de décharge	172
VI-4-2. Dispositifs de décharge de pression	173
VI-4-2-1. Relation étroite avec le procédé mis en œuvre	173
VI-4-2-2. Caractéristiques des dispositifs de décharge	174
VI-4-2-3. Principes de dimensionnement des dispositifs de décharge de pression	175
VI-4-3 possibilités de traitement en aval d'une ligne de décharge d'un réacteur	176
VI-5. CHOIX DES MOYENS DE PREVENTION ET DE PROTECTION	177
VI-5-1. Détermination de l'instabilité des produits	178
VI-5-1-1. Nécessité et principe de la connaissance	178
VI-5-1-2. Tests de comportement des solides fréquemment rencontrent	179
VI-5-1-3. Etude de la stabilité thermique des substances mises en œuvre	180
VI-6. CONCLUSION	181
RECOMMANDATIONS / SUGGESTIONS	183
CONCLUSION GENERALE	184
 BIBLIOGRAPHIE	 I
 ANNEXES	
Annexe1 : Le dimensionnement de l'événement de sécurité	VI
Annexe2 : Nœud papillon : arbre des causes	VII
Annexe3 : Nœud papillon : mise en place des barrières	VIII
Annexe4 : Calcul des événements selon la méthodologie DIERS pour les systèmes gassy	IX

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des deux derniers siècles, les accidents sont devenus de plus en plus fréquents et dangereux, en raison de la complexité grandissante des procédés. De plus, l'urbanisation croissante autour des sites industriels à hauts risques a provoqué une aggravation des conséquences de ces accidents.

Du fait des accidents à répétitions, les industrielles et les gouvernements ont commencé à s'intéresser plus à la sécurité industrielle et à l'impact sur l'environnement. Après de lourds accidents de conséquences, qui ont marqué l'histoire industrielle tels que (Seveso 1976, Bhopal 1984, Griesheim 1993), de nos jours, la sécurité des procédés et la protection de l'environnement deviennent alors une priorité à tous les niveaux, du fait de la continuité des accidents d'envergure que connaissent l'industrie chimique et ses conséquences dramatiques qui ont relancé le débat sur la sécurité industrielle.

Ces accidents industriels sont dû à des réactions dont la mise en œuvre n'a pas été contrôlée tel que l'emballement thermique, ou du fait de la naissance des réactions subséquentes (secondaires non contrôlées...

Les conséquences de tels accidents sont souvent importantes, l'émission de produits explosifs, inflammables ou toxiques ayant entre autre un impact sur l'environnement, ... Les sources identifiées imputables à ces accidents sont dues à un défaut de conception ou de fonctionnement des installations et des procédés de fabrication, le dysfonctionnement ou le manque de barrières de sécurité.

Donc c'est pour cela qu'il est devenu essentiel de se reposer la question du risque chimique en remettant en cause les pratiques industrielles et en identifiant de nouveaux enjeux. C'est pour cela, aussi que partout dans le monde, au niveau de l'État, des industriels et du grand public ont fait front commun et mis en place des réglementations plus strictes, afin d'endiguer les risques industriels, se basant sur la réduction du risque à la source, l'organisation des secours, l'information du grand public.

Ces réglementations se manifestent sous l'apparence d'une série de directives européennes qui imposent aux États membres de l'Union européenne d'identifier les sites industriels présentant des risques d'accidents majeurs, appelés « *sites Seveso* », et d'y maintenir un haut niveau de prévention de plusieurs directives qui sont les suivantes :

*/ La directive 82/501/CEE dite directive Seveso 1 datant du 24 juin 1982 relative aux risques d'accidents majeurs de certaines activités industrielles ;

*/ Elle fut remplacée par la directive 96/82/CE dite directive Seveso 2 du 9 décembre 1996 relative à la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses

*/ Et amendée par la directive 2003/105/CE du 16 décembre 2003, abrogé par la directive 2012/18/UE du 4 juillet 2012 dite directive Seveso 3 concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses.

Ces réglementations se sont accompagnés du développement de techniques et de méthodes de sécurité, ainsi que d'appareils de pointes, afin d'être capable d'ériger des barrières de sécurité infailible dans le domaine de la sécurité des procédés pour la protection des appareils sous pression (réacteurs), la santé et la sécurité des travailleurs contre les conséquences liées aux

emballements de réactions. C'est pour cela les concepteurs et les exploitants de procédés chimiques sont devenu obligé d'analyser les risques et de mettre en œuvre les mesures propres à en réduire la probabilité et les effets des emballements thermiques.

Parmi ces mesures innovatrices prises dans le but d'endiguer ou de réduire les effets de se phénomène tant redouté des industriels de la chimie. Ce traduit par l'installation d'un dispositif de sécurité destiné à protéger les réacteurs type événements (soupape ou disque de rupture) sur le réacteur permet de protéger celui-ci contre des risques d'explosion. Ces événements doivent être correctement dimensionnés, pour qu'ils soient capables de limiter la montée en pression du réacteur dans les conditions maximales de l'emballement thermique de réaction, puisque ce phénomène est toujours le résultat de l'élimination insuffisante de l'énergie appliquée dans le réacteur par ces phénomènes.

Le recours aux outils informatiques et techniques pour la modélisation et la simulation des procédés pour l'élaboration de réacteur réel performant de qualité capable de conduire à la transformation chimique voulue tout en permettant l'homogénéisation aussi parfaite que possible de la masse réactionnelle et d'être capable de prédire son comportement par la suite, il est nécessaire d'avoir recours aux réacteurs idéaux. Car en pratique, les conditions dans un réacteur sont généralement très différentes des exigences idéales utilisées dans la définition des vitesses de réaction. Ces conditions idéales peuvent rarement, voire jamais, être remplies même dans des réacteurs expérimentaux conçus pour la mesure des taux de réaction.

Par ailleurs, vu que de nos jours, les réacteurs ne cessent d'évoluer et deviennent plus performants, ayant une meilleure maîtrise des échanges thermiques, qui permet une partie de concentrer les réactifs et donc de limiter les quantités de solvant à traiter, et d'autre part de mettre les réactifs en contact de façon optimale de façon à obtenir un meilleur rendement et une plus grande sélectivité. Le fait de pousser les réacteurs toujours plus loin, même si ces nouvelles technologies sont, de par leur conception, intrinsèquement plus sûres, cela n'empêche pas que les risques liés à la mise en œuvre et la conduite d'une réaction exothermique susceptible de provoquer un emballement thermique, c'est pour cela qu'il est devenu plus que nécessaire de trouver les moyens de prévention et de protection adéquats pour endiguer ou réduire les effets de phénomène.

Notre travail s'inscrit dans le domaine de la sécurité des procédés. Il tente à améliorer l'application des méthodes d'analyses du risque en utilisant les logiciels de simulation dynamique des procédés et de développer une méthodologie d'étude de sécurité pour la mise en œuvre et la conduite d'une réaction exothermique susceptible de provoquer un emballement thermique dans un réacteur.

Dans notre étude, nous cherchons à répondre aux questions suivantes : Quel est la cause première des accidents industriels ? Quel est ce phénomène tant craint dans le monde de l'industrie ? Quelles sont les moyens de préventions et de protection prise par les gouvernements et les industriels afin d'endiguer ce phénomène incontrôlable ?

Ce mémoire est composé de 6 chapitres répartis comme suit :

CHAPITRE I : Notions d'emballement thermique

CHAPITRE II : Différents types de réacteurs

CHAPITRE III : risques et dangers liés à l'emballement thermique

CHAPITRE IV : Méthodologie d'analyse des risques / Evaluation des dangers inhérents exclusivement à la mise en œuvre des réactions chimiques

CHAPITRE V : Méthodes de mesure pour la sécurité thermique

CHAPITRE VI : Prévention et protection contre le risque d'explosion thermique

Nous terminons notre étude par une conclusion générale et quelques recommandations

CHAPITRE I
NOTIONS D'EMBALLEMENT
THERMIQUE

I-1. INTRODUCTION

L'emballement thermique ou explosion thermique d'un système clos est un phénomène redouté des chimistes. Ce phénomène se traduit le plus souvent par la perte de contrôle de la réaction normale en une réaction incontrôlée suite à une augmentation non désirée de la température.

Les élévations de températures résultantes sont généralement modérées et n'entraînent pas de conséquences importantes. Cependant, il peut conduire à l'explosion thermique qui est caractérisée par une libération brutale d'une quantité importante d'énergie, souvent accompagnée de forte émission de gaz inflammables ou toxiques. Les effets mécaniques dus à l'augmentation de pression obtenue par ces gaz comprimés peuvent entraîner l'explosion du réacteur et la destruction de l'atelier.

Ce chapitre vise à donner les notions générales du phénomène communément connu sous le nom d'Emballement thermique ou Explosion thermique qui résulte d'une perte de contrôle de la température d'une substance chimique, produits ou un mélange de réactifs dans une installation. Ce déséquilibre thermique est redouté par les différents acteurs de l'industrie chimique et qui peut être initié par plusieurs situations tel que le mélange de produits incompatibles ou la perte de capacité de refroidissement etc.

Il comporte aussi une description des différents paramètres importants pour la caractérisation de la réaction et les multiples événements de sécurité destinés à protéger les équipements utilisés, en passant par la maîtrise et le contrôle de la température nécessaire à une installation aussi appelée « bilan thermique ou de chaleur », et les différents modes de fonctionnements thermiques.

I-2. DEFINITIONS DE L'EMBALLEMENT THERMIQUE

Selon **Laurent (2003)**, l'emballement thermique est la conséquence de la perte de contrôle de la température d'une substance chimique, d'un mélange de réactifs et de produits ou d'un procédé dans une enceinte.

D'après **J. Wilday (1997)**, l'emballement de réactions chimiques peut être défini comme un système réactionnel thermiquement instable qui présente une augmentation croissante de la **pression**, de la **température** et de la **vitesse de réaction**, qui peut donner lieu à une explosion c'est l'explosion thermique.

De ces définitions concordantes, il ressort qu'un emballement de réaction met en jeu un système chimique instable (intrinsèquement ou par dérive du procédé) couplé à une élimination insuffisante de chaleur comparée à celle produite ou une défaillance des systèmes de contrôle du procédé. Les accidents liés à l'emballement de réaction se produisent quand une multitude de conditions se trouvent remplies ; donc ce phénomène peut venir du caractère intrinsèquement dangereux d'un procédé ou une dérive de celui-ci

Selon **Gustin**, l'emballement de réaction peut donc être initié par plusieurs situations :

- Perte de capacité de refroidissement (échange thermique) [1] ;
- Température du fluide calorifique trop élevée ;
- Chauffage externe (exemple du cas d'un incendie) ;

- Introduction accidentelle ou excessive/insuffisante d'éléments tels que les catalyseurs, les réactifs contrôlant, les réactifs incompatibles... ;
- Accumulation de réactifs ;
- Durée excessive d'opération ;
- Ségrégation d'une phase instable.
- Mélange de produits incompatible ;

Les conséquences liées à l'emballement de réaction se traduisent par :

- L'apparition de réactions secondaires (indésirables) qui ne se produiraient pas dans les conditions nominales du procédé. Il peut s'agir de la décomposition du mélange réactionnel ;
- L'augmentation de la vitesse de réaction ;
- L'augmentation de la pression causée par deux phénomènes : l'augmentation de la pression de vapeur du mélange à cause de l'augmentation de la température et la production rapide de gaz incondensables par les différentes réactions ayant lieu.
- Vaporisation des constituants du mélange réactionnel ou la production chimique de gaz incondensables qui provoque une augmentation de la pression totale et qui peut avoir de nombreuses conséquences néfastes (éclatement de l'enceinte qui s'accompagne d'émission de projectiles, incendie en cas de mélange du mélange réactionnel, explosion si le mélange réactionnel est émis dans un espace confiné. [2])

Ces deux phénomènes peuvent avoir lieu en même temps ou séparément selon la nature des systèmes chimiques. Lorsqu'un emballement de réaction se produit et si aucune mesure n'était prise, la pression dans le réacteur continuerait d'augmenter et pourrait atteindre sa limite de rupture mécanique. Il risquerait alors d'exploser. Il faut donc tout mettre en œuvre pour éliminer toutes les causes possibles pouvant entraîner un emballement. Mais il convient aussi de prévoir des dispositifs permettant de dépressuriser les enceintes sous pression en dernier recours. Ces dispositifs portent le nom générique d'*événements de sécurité*.

Les événements de sécurité sont des systèmes de dépressurisation ayant pour objectif de protéger les enceintes (réacteurs, colonnes, réservoirs...) contre les surpressions accidentelles. Les systèmes d'événements se présentent sous deux principales formes : *les disques de rupture et les soupapes*.

De ces définitions, on retient tout simplement que l'emballement thermique est un phénomène très bien connu en génie des procédés. Il est défini comme étant la conséquence de la perte de contrôle de la température d'une substance chimique, d'un mélange de réactifs et de produits ou d'un procédé dans une enceinte, ou il peut être défini comme un système réactionnel thermiquement instable qui présente une croissante augmentation de la pression, de la température et de la vitesse de réaction qui peut en résulter une explosion, cette évolution de température est due à des phénomènes exothermique¹ (transformation chimique ou physique) dont la puissance calorifique² n'est pas ou éliminée par un système de refroidissement. [3]. En d'autres termes, un emballement est toujours le résultat d'une élimination de chaleur insuffisante comparée à la production de chaleur.

¹- **Le phénomène exothermique** : signifie qu'il dégage de la chaleur et s'accompagne d'un dégagement d'énergie sous forme de chaleur, il est l'opposé d'un phénomène endothermique.

²- **La puissance calorifique** : c'est l'énergie dégage sous forme de chaleur (flux thermique) par la réaction de combustion.

I-3. DOMAINE D'APPLICATION

Lorsque la chaleur produite au cours d'une réaction chimique, voulue ou non, ne peut plus être dissipée convenablement par l'installation dans laquelle elle est mise en œuvre, des conditions d'emballage thermiques peuvent être réunies.

Ce phénomène, bien connu des chimistes, peut aboutir à une « **explosion thermique** », aux conséquences parfois catastrophiques. La libération soudaine et brutale d'énergie qui en résulte se traduit, en pratique, par l'expansion rapide de gaz ainsi que par des effets thermiques importants.

Lorsque la décharge de pression peut s'opérer par l'ouverture d'un dispositif de décharge qui protège le réacteur, ou le réservoir, elle s'accompagne d'une dispersion de gaz à l'atmosphère ; Car les accidents industriels majeurs tels que « Seveso, Bhopal » relèvent de ce processus.

Comme dans le cas où le système de décharge ne remplit pas son office l'éclatement du contenant est susceptible de causer des dommages importants, comme ce fut le cas lors de la destruction d'un atelier de fabrication de colorants en 1969 à bale en Suisse.

L'emballage de réaction peut aussi provoquer des accidents de moindre gravité, comme la perte majeure d'exploitation et l'impact sur l'environnement, c'est dans ce but que les réglementations imposent aux industriels de prendre toutes les mesures nécessaires afin d'éviter le phénomène et ses effets. Le risque d'emballage thermique est un processus généralement assez complexe à prédire, puisque il faut avoir une connaissance de la chimie de réaction et de ses caractéristiques thermiques (quelle est la quantité de chaleur libérée durant la formation d'une mole de produit ?) et cinétiques (quelle est la vitesse de libération de la chaleur lors des conditions opératoires du procédé ?)[4].

Lorsque ces caractéristiques réactionnelles sont précisées, il faut alors les comparer aux possibilités du procédé et notamment à l'aptitude de l'installation à dissiper la chaleur excédentaire pour contrôler la température.

La réglementation impose aux industriels de prendre toutes les mesures nécessaires pour se prémunir du phénomène et de ses effets. Il convient donc de pouvoir montrer dans l'étude de danger l'efficacité des mesures prises. Ceci passe par la conduite d'une analyse de risques qui s'appuie notamment sur des paramètres objectifs de caractérisation du risque d'emballage thermique.

I-4. SCENARIO D'EMBALLAGE THERMIQUE

Le phénomène d'emballage thermique est la conséquence de la perte de contrôle de la température d'une substance chimique ou d'un milieu réactionnel dans une enceinte ou un système fermé. En matière d'emballage de réaction les réactions chimiques exothermiques sont celles qui représentent un danger potentiel. La première indication de la criticité du processus est indiquée par la mesure de la chaleur de réaction (ΔH)¹. Les circonstances accidentelles sont généralement provoquées par la réduction des capacités d'échange thermique. Afin de prédire ce phénomène

¹- **La chaleur de réaction** : c'est la chaleur échangée du système réactionnel avec l'extérieur au cours d'une réaction.

l'analyse des risques se fait en prenant compte des conditions adiabatiques¹ (cas le plus sévère) dans le but d'élever la température de la masse réactionnelle (la totalité du potentiel énergétique d'une réaction est utilisée). [5]

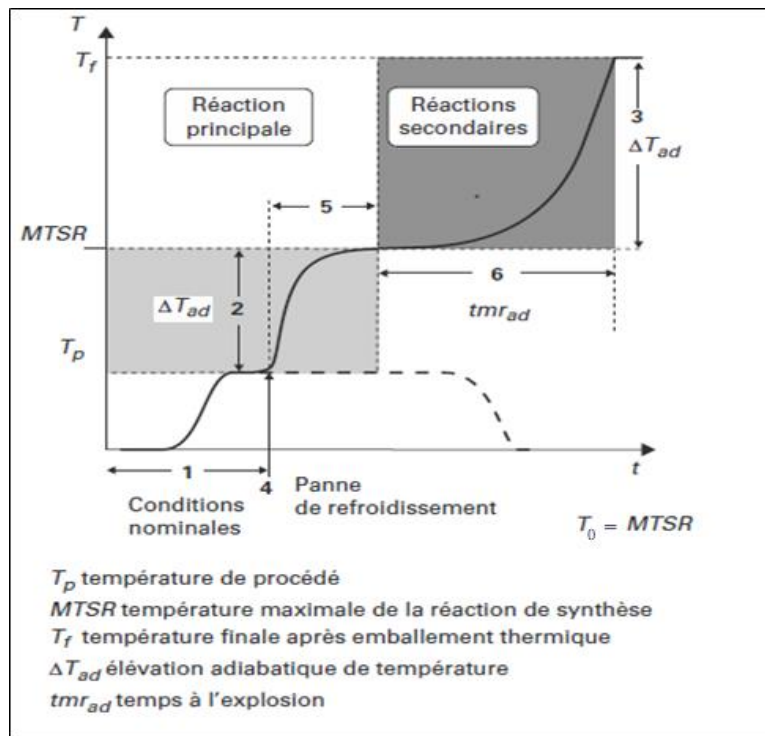


Figure I.1 : Scenario d'emballement thermique

Dans la représentation schématique au-dessus le système devient adiabatique au moment de la perte de contrôle (PC), la réaction de synthèse dégage la chaleur disponible et la température de la masse réactionnelle passe de la température de procédé (T_p) à la température maximale de la réaction de synthèse ($MTSR$). Si tous les composants sont stables quand cette nouvelle température est atteinte, la réaction se termine et la température redevient ambiante, mais à cause de la décomposition des composés instables à la température maximale de la réaction de synthèse ($MTSR$), ils vont libérer une chaleur excédentaire qui provoquera l'emballement réactionnel. [6].

Tableau I.1 : contenant les définitions lors d'un Scenario d'emballement

Grandeur	Définition	Unité
$MTSR$	température maximale due à la réaction principale	K
MTT	température maximale à ne pas dépasser pour des raisons techniques (matériaux, résistance thermique,...)	K
ΔT_{ad}	montée de température en fonctionnement adiabatique	K
T_{D24}	température à laquelle le TMR_{ad} est égal à 24 heures	K
T_{end}	température finale	K
T_p	température procédé en fonctionnement normal	K
TMR_{ad}	temps pour atteindre la vitesse de montée maximale en température de la réaction à partir de l'instant où le $MTSR$ est atteint	h

¹- **Le processus adiabatique** : c'est un processus thermodynamique, dans lequel il n'y a pas de transfert de chaleur dans ou hors du système. Le système peut être considéré comme parfaitement isolé et l'énergie n'est transférée que sous forme de travail.

En générale l'expression donnée à l'élévation de température (ΔT_{ad}) en conditions adiabatiques est représenté comme suite :

$$\Delta T_{ad} = \frac{n \cdot \Delta H}{m \cdot C_p} \quad (I.1)$$

Avec :

- */ ΔT_{ad} : montée adiabatique
- */ C_p : capacité calorifique
- */ ΔH : enthalpie de réaction
- */ m : masse réactionnelle
- */ n : nombre de mole réactif

Dans ce procédé la chaleur de réaction (ΔH) est relative à la réaction et la valeur de la montée adiabatique (ΔT_{ad}) dépend du degré d'avancement de la réaction lors de l'apparition des conditions adiabatiques. Le but premier de cette mesure c'est d'évaluer la nouvelle température (**MTSR**) susceptible d'évoluer en cas de perte de contrôle procédé. [7]

Un autre indicateur permet d'obtenir les conditions d'emballage thermique est qui couramment utilise, c'est le temps nécessaire pour atteindre la *vitesse maximale en conditions adiabatiques* (**TMR_{ad}**), qui donne selon la relation suivante :

$$TMR_{ad} = \frac{C_p R T_0^2}{\left(\frac{dq_0}{dt}\right) E_a} \quad (I.2)$$

Avec :

- */ R : constante de gaz parfaits
- */ T_0 : température absolue initiale
- */ Dq_0/dt : flux de chaleur produit par la réaction à la température T_0
- */ E_a : énergie d'activation

La température à partir de laquelle (**TMR_{ad}**) devient supérieur à 24h, $T_{(TMR_{ad}=24h)}$ cette valeur permet de définir la criticité d'un procédé chimique, cette valeur dépend des caractéristiques des réactions de décompositions qui sont possible d'apparaître à la température (**TMTSR**).

Ce phénomène a de grande chance de se produire lors de la mise en œuvre d'un procédé quand la quantité de chaleur produite dans un milieu est supérieure à celle évacuer. Cette production de chaleur peut être due soit à une transformation exothermique ou chimique (réaction chimique exothermique principale ou secondaire désirée ou non, ou quand il est composé de substances qui sont portées à une température de décomposition supérieure à la leur ou auto catalytique, également quand il est le centre de la réaction qui produit des gaz). [4]

Dans un milieu homogène la chaleur produite lors d'une réaction chimique (Q) est proportionnelle à la vitesse de réaction (r) et au volume du milieu réactionnel (V) et à l'enthalpie de réaction (ΔH_R), selon la loi d'**Arrhenius**¹ la vitesse de réaction est une fonction exponentielle de la température est qui représente selon la relation suivante :

¹- **Svante August Arrhenius** : savant Suédois née en 1859 a permis de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température.

$$\frac{dQ_p}{dt} = r \cdot V \cdot (-\Delta H_R) \quad (I.3)$$

Et

$$r = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(X) \quad (I.4)$$

Avec :

- * / $\frac{dQ_p}{dt}$: puissance thermique de la réaction en W
- * / V : volume du milieu réactionnel en m³
- * / ΔH_R : Enthalpie de la réaction en J/mol
- * / r : vitesse de réaction en mol/m³/s
- * / $f(X)$: Fonction du taux d'avancement de la réaction
- * / E_a : énergie d'activation de la réaction en J/mol
- * / R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/k)
- * / T : température en K
- * / A : facteur préexponentiel

Egalement dans un milieu parfaitement homogène du fait des échanges thermique avec l'extérieur l'évacuation de chaleur est proportionnelle au gradient de température établi à la surface d'échange de chaleur (**S**) entre le système de refroidissement et le milieu réactionnel (**T-T_c**) de même pour le coefficient global de transfert de chaleur (**U**) (dans cette situation la chaleur s'accumule et provoque une élévation de la température du milieu) et qui sera représenté selon la relation suivante : [8]

$$\frac{dQ_E}{dt} = U \cdot S \cdot (T - T_c) \quad (I.5)$$

Avec :

- * / $\frac{dQ_E}{dt}$: puissance de refroidissement en W
- * / U : coefficient global de transfert de chaleur en W/m²/K
- * / S : surface en m²
- * / T : température du milieu réactionnel en K
- * / T_c : température du système de refroidissement

Aussi dans milieu parfaitement homogène quand la puissance de la réaction est supérieure à celle du système de refroidissement, la chaleur s'accumule et une élévation de température du milieu se produit ce qui représente dans la relation suivante :

$$m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(X) \cdot V \cdot (-\Delta H_R) - U \cdot S \cdot (T - T_c) \quad (I.6)$$

Avec :

- * / $\frac{dT}{dt}$: vitesse de montée de la température en K/s
- * / C_p : capacité calorifique du milieu réactionnel en J/Kg/K
- * / m : masse du milieu réactionnel en Kg

Lorsque la chaleur s'accumule se produit une élévation de température ce qui engendre une accélération de la relation, qui à son tour provoque une élévation de la puissance thermique de la réaction, si cette dernière avec la température augmente exponentiellement, tandis que la puissance de refroidissement n'augmente que linéairement, dans ce cas la température du milieu réactionnel continuera de croître rapidement et c'est sa un emballement de réaction. [4]

Cet emballage de réaction à haute température du fait de l'augmentation de la tension de vapeur du mélange réactionnel et/ou de la production de gaz de décomposition incondensables, ce phénomène sera accompagné d'émission d'une phase gazeuse importante. Lorsque la pression de rupture sera atteinte dans l'enceinte les parties plus enclines à céder sous la pression et d'éclater en libérant une importante quantité d'énergie et fort possible des produits inflammables ou toxiques ce sont les parties fragiles contenant le milieu réactionnel (soupape, disque de rupture ...).

I-5. CRITICITE DES SCENARIOS D'EMBALLEMENT THERMIQUE

Le savant **Stoessel** propose une classification de cinq scénarios qui permettent d'évaluer et de classer la criticité de la mise en œuvre industrielle de réactions chimiques en tenant compte de quatre niveaux de température : [9]

- La température de fonctionnement normale (T_0).
- La température maximale de la réaction de synthèse ($MTSR$).
- La température à partir de laquelle (T_{MRad}) devient supérieur à 24h, $T(T_{MRad=24h})$.
- La température d'ébullition du milieu réactionnel (T_b).

Cette dernière température dans le cas où le milieu réactionnel est au sein d'un réacteur ferme, elle remplacée par la température à laquelle la pression atteint la valeur la plus haute tolérable tel que la pression de tarage du disque de rupture.

Ces quatre températures permettent de classer et de hiérarchiser le scénarii d'emballage thermique en cinq classes selon le niveau de dangerosité : [10]

❖ Classe 1 : En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse la température d'ébullition ne peut être atteinte et la réaction de décompositions ne peut être déclenchée, sauf en maintenant la masse réactionnelle durant un long moment sous des conditions de confinement thermique que le point d'ébullition pourrait être atteint, le refroidissement par évaporation fonctionnant comme barrière de sécurité et donc la température restera inférieure à $T(T_{MRad=24h})$.

❖ Classe 2 : En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse la température d'ébullition ne peut être atteinte et la réaction de décompositions ne peut être déclenchée tous en maintenant la température inférieure à $T(T_{MRad=24h})$, la situation est similaire à la classe 1, mais contrairement à la classe précédente la situation peut devenir plus dangereuse si le point d'ébullition est atteint et la puissance d'évaporation est trop importante.

❖ Classe 3 : dans l'hypothèse de perte de contrôle de la réaction de synthèse la température, le point d'ébullition sera atteint mais la réaction de décomposition ne se déclenchera pas, dans cette classe la sécurité du procédé est sous la dépendance de la puissance thermique de la réaction de synthèse au point d'ébullition.

❖ Classe 4 : dans l'hypothèse de perte de contrôle de la réaction de synthèse la température, le point d'ébullition sera atteint et la réaction de décomposition pourrait s'amorcer, dans ce cas durant un délai inférieur à 24h l'explosion thermique peut survenir après la perte de contrôle. La sécurité de procédé dépend de la réaction de décomposition au point d'ébullition et de la réaction de synthèse au point d'ébullition et de la puissance calorifique.

❖ Classe 5 : dans l'hypothèse de perte de contrôle de la réaction de synthèse, durant l'emballage de réaction une réaction de décomposition sera déclenchée et le point d'ébullition sera atteint. Dans ce cas le refroidissement par évaporation ne servira pas de barrière de sécurité et dans un laps de temps de 24h une explosion thermique peut survenir après la perte de contrôle. La

sécurité thermique du procédé chimique est déterminée par la puissance calorifique de la réaction de décomposition au point d'ébullition.

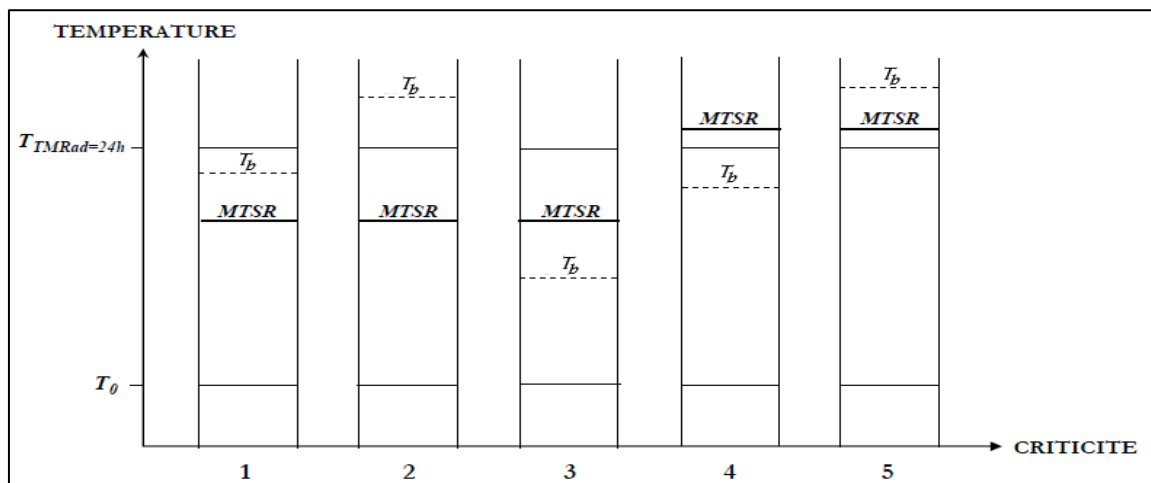


Figure I.2 : Classement descriptif de la criticité des scénarios potentiels
- Graphe $T=f(\text{Criticité})$ -

I-6. EVENTS DE SECURITE

Pour éliminer toutes les causes pouvant engendrer un emballement thermique, il convient de prendre les dispositifs nécessaires permettant de dépressuriser les enceintes sous pression comme dernier recours et ces dispositifs portent le nom générique d'événement de sécurité.

Les événements de sécurité sont des systèmes de dépressurisation qui visent à protéger les enceintes (réservoir, colonnes, réacteurs ...) contre les suppressions accidentelles, qui se présentent sous deux principales formes : **Les disques de rupture et les soupapes**.

I-6-1. DISQUE DE RUPTURE

C'est un dispositif de protection ultime utilisé pour la protection des équipements contre les emballements de réaction violents, il est sensible à la pression de l'équipement sur lequel il est installé, le protégeant des risques d'explosion ou d'implosion et il est constitué par deux principaux éléments (le disque qui est une membrane métallique mince et circulaire et les brides permettant le montage du disque sur l'enceinte à protéger).

Ce dispositif est un système de choix en raison de sa fiabilité, de son faible coût et de sa rapidité d'ouverture et sa stabilité d'éclatement, contrairement à la soupape elle est à usage unique et ne se referme pas. [10]



Figure I.3 : Disque de rupture avant et après éclatement, monte entre brides.

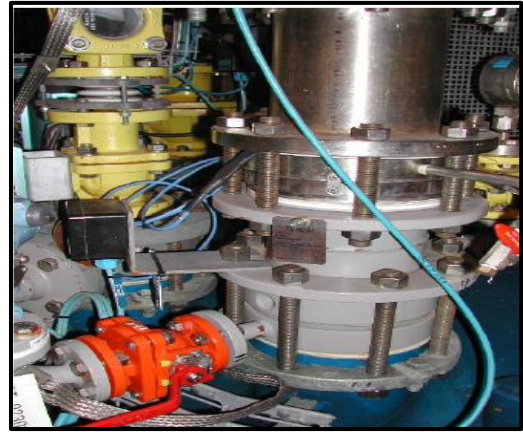


Figure I.4 : Disque de rupture surmontant un Réacteur.

I-6-2. SOUPAPE

La soupape est un appareil de robinetterie place sur une enceinte qui s'ouvre automatiquement à une pression donnée, sous la pression du fluide, il évacue un débit suffisant empêchant le déplacement de pression maximale et qui se referme automatiquement au moment où la pression redescend suffisamment.

La soupape peut être utilisées quelle que soit la nature de l'écoulement à l'évent (monophasique ou diphasique), mais elles ne sont pas adaptées que pour les sections de passage relativement faible ; contrairement au disque de rupture qui offre une grande section de passage et du coup un fort débit d'évacuation. [11]

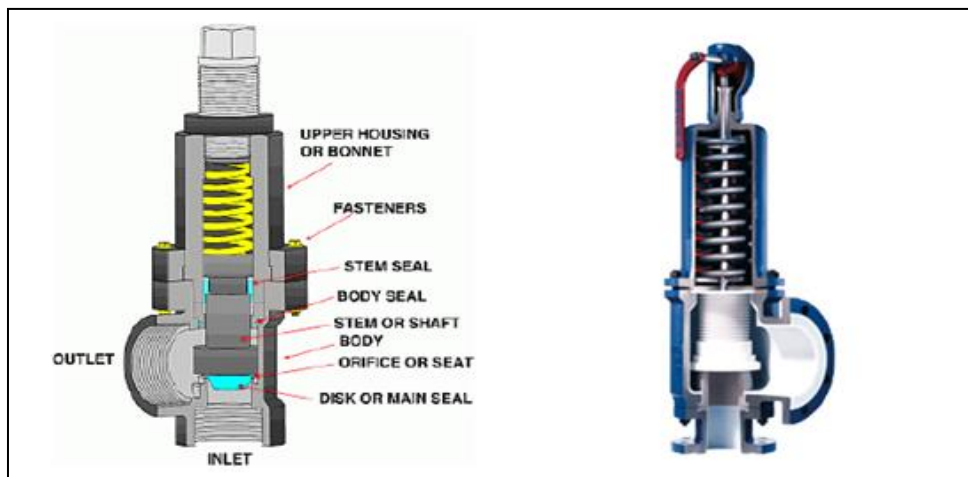


Figure I.5 : Schéma représentant une soupape de sécurité

I-7. DIMENSIONNEMENT DE L'EVENT DE SECURITE

Le dimensionnement de l'évent de sécurité a pour but de déterminer son aire capable de limiter la montée en pression du réacteur dans les conditions maximales de l'emballement de réaction, et l'efficacité de ce système de dépressurisation ne peut être garantie que s'il permet

d'évacuer les fluides suffisamment pour limiter la suppression dans les enceintes aux niveaux convenable.

En effet c'est pour cela qu'il doit être correctement dimensionné, car si les événements installés sont trop petits, il aura un fort risque d'explosion, inversement le surdimensionnement de l'événement peut engendrer une évacuation importante et inutile de la quantité de matière réactionnelle voir une impossibilité pratique d'installer l'événement et le surcout pour l'industriel, des problèmes techniques pour l'installation de l'événement car l'aire calculée est irréaliste. [12].

Pour le dimensionnement d'événements de protection des enceintes contre les risques d'emballement de réaction, il faut prendre en compte trois éléments de la vitesse de génération du gaz ou de la vapeur, du système chimique implique, les mécanismes de pressurisation et du régime hydrodynamique¹ dans l'enceinte et dans le système de dépressurisation (l'événement).

Les méthodes de dimensionnement des événements de sécurité sont le travail du *DIERS (Design Institute For Emergency Relief Systems)*, ces méthodes ont permis pour la première fois la proposition de méthodes stationnaires de calcul d'événements prenant compte les scénarios d'emballements de réactions.

Le *DIERS* a été créé en 1976 à l'origine par 29 entreprises américaines qui vivaient à développer des méthodes pour la conception des systèmes de sécurité destinés au stockage des produits qui pouvaient engendrer des réactions chimiques susceptibles de s'emballer, actuellement 160 entreprises y participent pour assimiler et mettre en application et améliorer la méthodologie développer par cette institue. [13]

La méthodologie développer par le *DIERS* est composée de quatre étapes :

❖ *Première étape : Le Screening* ou pire des cas ou « **Worst case** » et la définition du scénario majorant conduisant à la plus grande taille d'événement, qui servira de base au dimensionnement d'événement, ce scénario est réalisé par l'établissement d'une liste d'incidents envisageables pouvant entraîner l'emballement (défaillances liées aux matériels, erreurs liées au suivi du protocole etc.) et l'élimination des scénarios peu probables et à faible risques jusqu'à la détermination de celui qui conduit à l'emballement le plus violent. [14].

❖ *Deuxième étape* : La caractérisation thermodynamique² et hydrodynamique du système réactionnel, car les données cinétiques et thermodynamique fondamentale au dimensionnement des événements dépendent de la manière dont la pression est générée par le système, afin de parvenir à prendre en compte le mode de pressurisation des enceintes le *DIERS* propose trois grandes étapes de classification des systèmes chimiques qui sont : Vapogène, gazogène, hybride. [15].

➤ *Système vapogène* : Le système vapogène c'est un système chimique équilibré liquide vapeur et qui lors d'un emballement la pressurisation de l'enceinte est due uniquement à la

¹- **le régime hydrodynamique** : c'est l'étude des mouvements des fluides, qu'ils soient liquides ou gazeux. Elle fait partie de la mécanique des fluides avec l'hydrostatique (statique des fluides). La résolution d'un problème hydrodynamique demande le calcul de diverses propriétés des fluides comme la vitesse, la viscosité, la densité, la pression et la température en tant que fonctions de l'espace et du temps.

²- **La thermodynamique** : c'est la science qui traite des transferts d'énergie de l'état initial et final, comme elle préoccupée par les échanges de chaleur et la variable entropie (thermodynamique).

pression de vapeur du mélange réactionnel. Ce système en maîtrisant la pression permet le contrôle de température et la vitesse d'emballement de réaction. Ce système est dit tempère à cause de la relation entre la pression et la température. L'évent de sécurité permet en même temps le contrôle de pression et de température, mais même en cas de maîtrise de pression et de température la vitesse de réaction d'emballement peut continuer d'augmenter, si la cinétique¹ de la réaction dépend d'autres éléments tels que le **pH** ou l'autocatalyse². [16].

➤ **Système gazogène** : Le système gazogène c'est un système chimique qui la production de gaz incondensables lors d'un emballement de réaction est due uniquement à la pressurisation de l'enceinte. Ce système est non-tempère parce qu'il a aucune relation thermodynamique entre la température du mélange réactionnel et la pression dans l'enceinte et l'évacuation du gaz par un événement n'influence pas la cinétique de la réaction. [17].

➤ **Système hybride** : Ce système lors d'un emballement la dépressurisation est dû à la production de gaz et de vapeur. Afin de déterminer le dimensionnement des événements on se base sur la nature du système chimique (tempère ou non-tempère), par exemple **Etchells et al.(1998)**³ proposent de le traiter comme un système gazogène dans lequel la pression partielle de vapeur représente -10% de pression totale. [18].

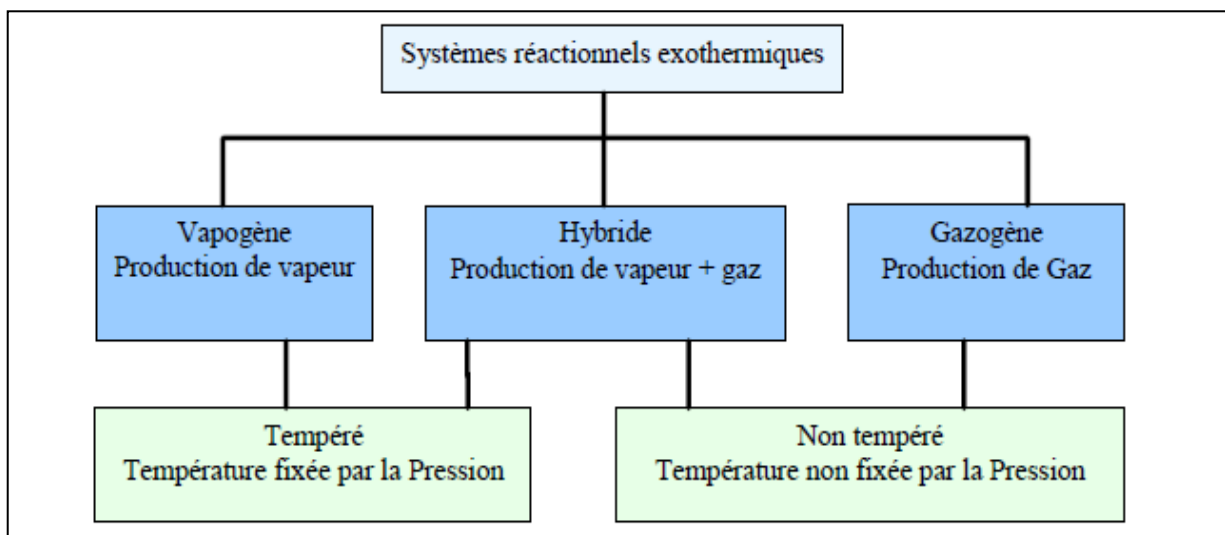


Figure I.6 : Classification des systèmes réactionnels

¹- **La cinétique** : c'est la vitesse des réactions chimiques.

²- **Autocatalyse** : c'est une réaction chimique dont le catalyseur [une espèce chimique qui permet la mise en œuvre de la catalyse (accélération de la cinétique de réaction figure parmi les produits de la réaction)]. De ce fait, l'évolution de la vitesse volumique de réaction au cours du temps est peu habituelle.

³- **Janet Etchells** : auteur britannique de livre scientifique.

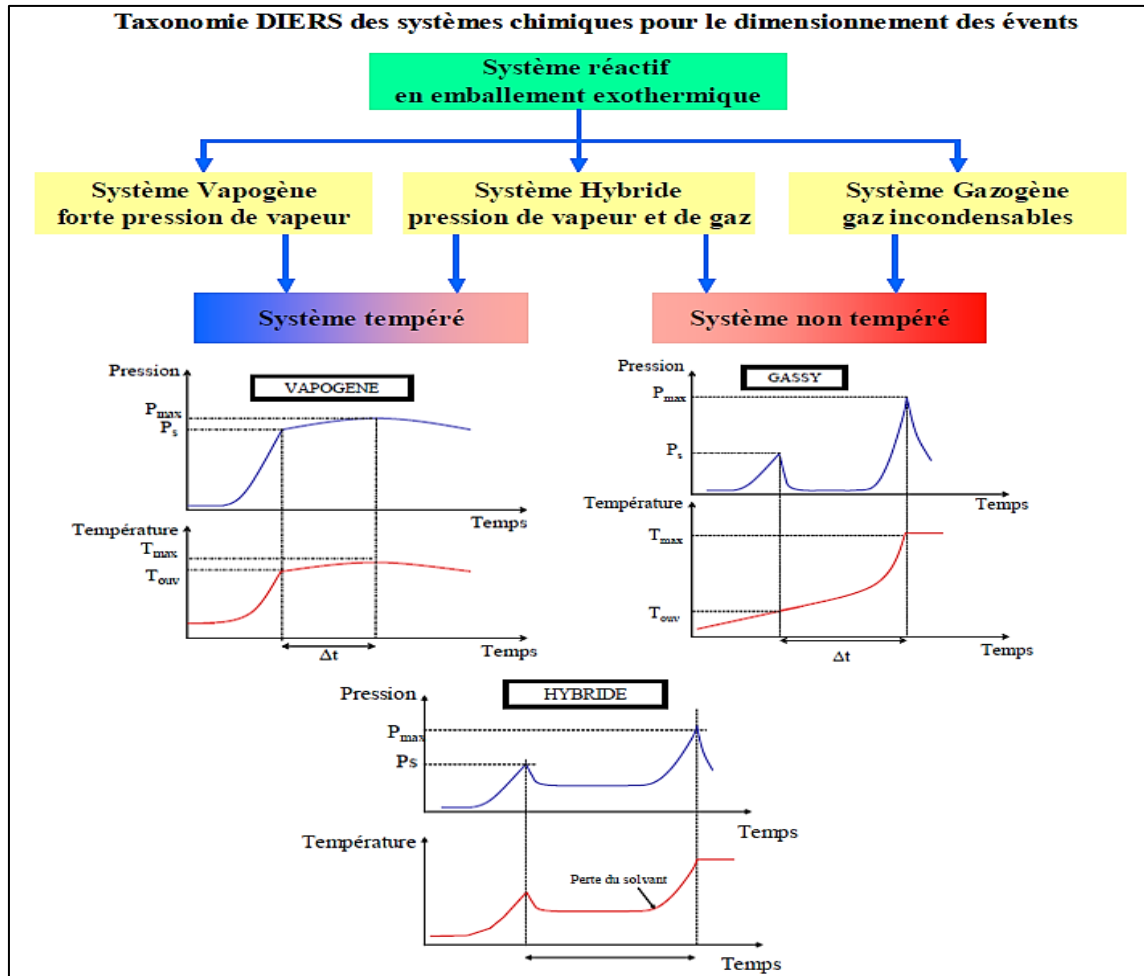


Figure I.7 : Profil de pression et de température pour un système vapogène, gassy et hybride selon Laurent [2003] et Etchells et al. [1998].

❖ **Troisième étape** : L'obtention de données expérimentales primordiales au calcul d'événement grâce aux techniques de calorimétrie pseudo adiabatique, car les masses réactionnelles mise en jeu aux niveaux industrielle en cas d'emballement les échanges de chaleur dans les parois deviennent négligeables par rapport au flux énergétique libéré par la réaction et le réacteur devient proche de l'adiabatique. L'objectif est de réaliser des essais en similitude chimique et thermique dans des appareils (calorimètre adiabatique) afin d'obtenir une réaction similaire aux pires scénarios avec des conditions proches de l'adiabatique pour l'obtention de valeurs majorantes ou similaire à celle de la cinétique chimique valable lors de l'emballement de réaction. [19].

❖ **Quatrième étape** : L'étape de calcul de l'aire de l'événement s'appuie sur les bilans matière et énergie du réacteur, et la méthode développée par le **DIERS** permet de dimensionner l'événement de manière à faire diminuer ou maintenir la pression constante quand la cinétique de l'emballement atteint son paroxysme. Les vitesses maximales de production de gaz ou de vapeur sont obtenues par le bilan de la calorimétrie adiabatique dans la précédente étape. Cette étape vise à fournir des méthodes de calcul simples basées sur certains nombres d'hypothèses majorantes qui peuvent être utilisées par un large public. [20].

I-8. EXPLOSION THERMIQUE

L'emballement thermique qui est un phénomène non désiré qui se traduit par une perte de contrôle et une augmentation de la température, d'une substance ou d'un mélange réactionnel placé dans un milieu confiné ce phénomène est désigné en anglais sous le nom de **Runaway Réaction** (réaction divergente). L'élévation de température n'entraîne généralement pas de conséquences importantes, cependant il se peut qu'elle conduit au scénario le plus craint dans le monde de l'industrie et qui est connu sous le nom "*d'explosion thermique*" qu'on peut définir comme la libération brutale d'une quantité importante d'énergie, généralement accompagnée de forte émission de gaz inflammables ou toxiques [21].

L'augmentation de pression obtenue par ces gaz comprimés donne des effets mécaniques qui peuvent entraîner l'explosion du réacteur, colonnes etc. Ces accidents toxiques tels que « Seveso, Bhopal, King Lynn » illustrent le danger potentiel des réactions chimiques.

La perte de contrôle de la température peut avoir pour conséquence :

- Une augmentation brutale de la température.
- Une augmentation brutale de la pression
- Une explosion de gaz dans le milieu confiné,
- Un rejet de gaz ou d'un mélange gaz-liquide vers le milieu extérieur.
- Une déflagration des gaz ou de l'aérosol rejeté pouvant conduire, à l'air libre, à la formation d'une boule de feu.

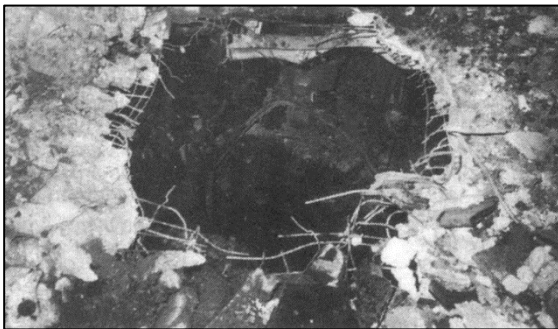


Figure I.8 : Emplacement ou se trouver un réacteur après une explosion thermique.

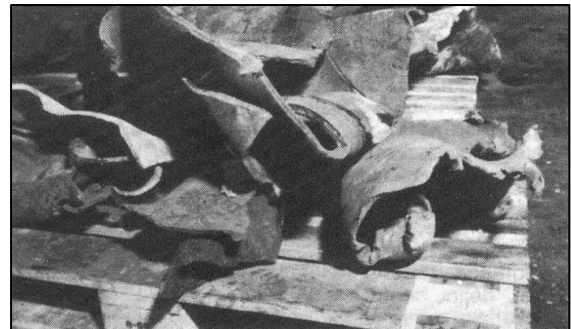


Figure I.9 : Débris d'un réacteur après une explosion thermique.

La théorie de l'explosion thermique a été développée par *Nikolay Semenov*¹ dans les années 1920 pour le cas d'un réacteur homogène², ses travaux couvrent principalement l'étude des mécanismes de transformation chimique et des réactions en chaîne en particulier le processus de combustion [22]. Ensuite *David A. Frank-Kamenetskii*³ en 1934 a repris cette théorie concernant le cas hétérogène⁴.

¹- **Nikolay Semenov** : Savant russe (1896-1986), prix Nobel de chimie de 1956, partagé avec Cyril Norman Hinshelwood, lauréat de la médaille d'or Lomonosov de l'Académie des sciences d'URSS (1970).

²- **homogène** : Régime hydrodynamique tel que la phase gazeuse reste immobile au sens de la phase liquide. Il en résulte que la composition en phase gaz, vapeur à l'événement est la même que dans le réacteur.

³- **David A. Frank-Kamenetskii** : Savant russe (1910-1970) dans les domaines de la physique et chimie théorique.

⁴- **Hétérogène** : comportent au moins deux phases : réaction en milieu dispersé : cela regroupe plusieurs procédés dans lesquels le milieu réactionnel est compartimenté. Les principaux procédés sont l'émulsion et la suspension, qui peuvent être directes ou inverses, macro ou micro.

I-8-1. THEORIE DE SEMENOV

La Théorie de l'explosion thermique élaboré par **SEMENOV**, son but été de prédire les risques d'emballement thermique dans un milieu réactionnel homogène, en fonction de la taille du système, la température et de la cinétique de la réaction chimique, car la résistance du transfert de chaleur se trouve focaliser au niveau de la paroi du réacteur, cette théorie s'applique que pour les réacteurs parfaitement agités et contenant une masse réactionnelle homogène connu sous le nom de réacteur batch (ni entrée de réactif ni sortie de produits). [23]

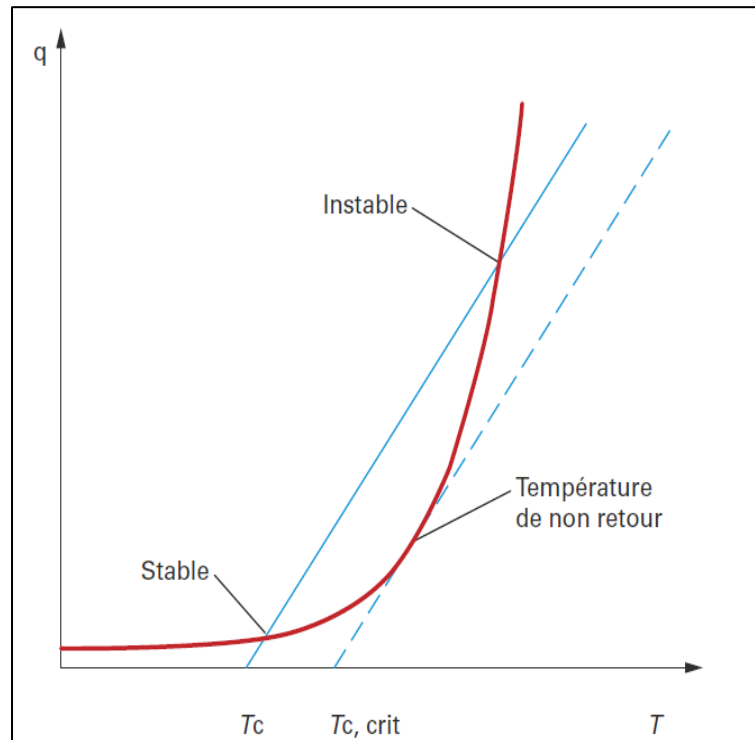


Figure I.10 : Diagramme de Nikolay Semenov.

Afin de simplifier cette théorie nous allons nous intéresser à un réacteur hypothétique de forme cubique, d'arrête **L** représenté dans la figure si dessous :

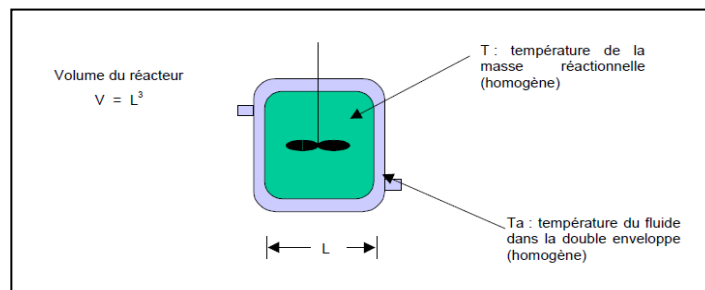


Figure I.11 : Représentation d'un principe de réacteur parfaitement agité.

Ecrire la formule de la vitesse de réaction de cette manière : [2]

$$r = \frac{dC_C}{dt} = K_0 C_B^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (I.7)$$

Et le flux de chaleur généré dans le réacteur de façon homogène :

$$q_p = -\Delta H_r \cdot r \cdot L^3 \quad (I.8)$$

Et où ΔH_r est l'enthalpie¹ de la réaction.

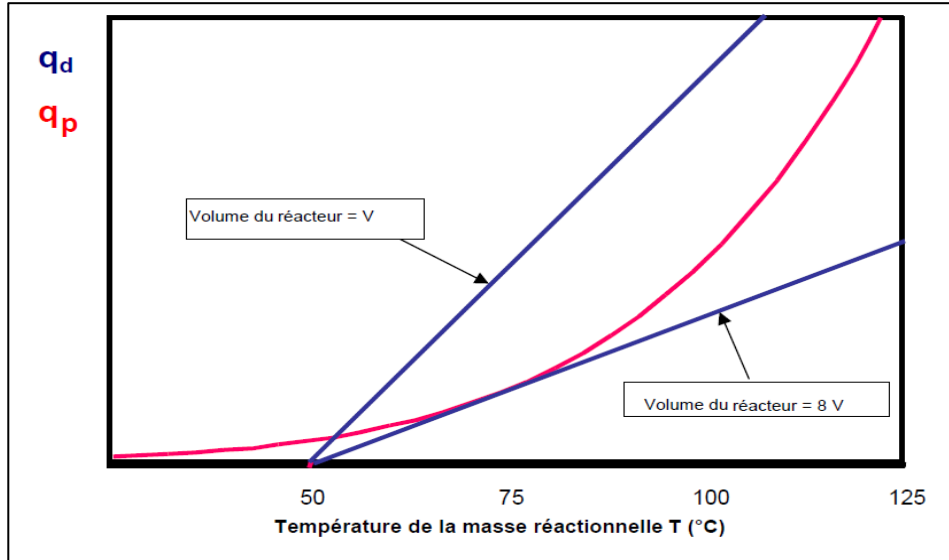


Figure I.12 : Production et dissipation de la chaleur dans le réacteur

Le flux de chaleur dissipé est donné par la loi de NEWTON :

$$q_d = U \cdot (6L^2)(T - T_a) \quad (I.9)$$

U est le coefficient de transfert de chaleur et T_a est la température ambiante.

Grâce aux deux formules du flux de chaleur généré et dissipé dans le réacteur on peut graphiquement comparer le flux de chaleur produit par la réaction chimique (courbe) avec celui de la chaleur dissipée (droites) : [24]

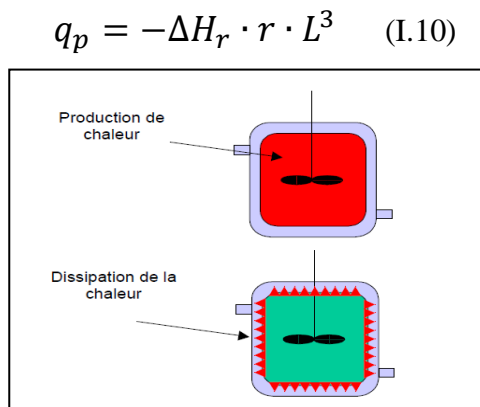


Figure I.13 : Graphique comparatif de la chaleur produite et la chaleur dissipée.

¹- **L'enthalpie de la réaction** : est une grandeur de réaction associée à l'écriture de l'équation-bilan d'une réaction chimique effectuée à température T et pression P constantes.

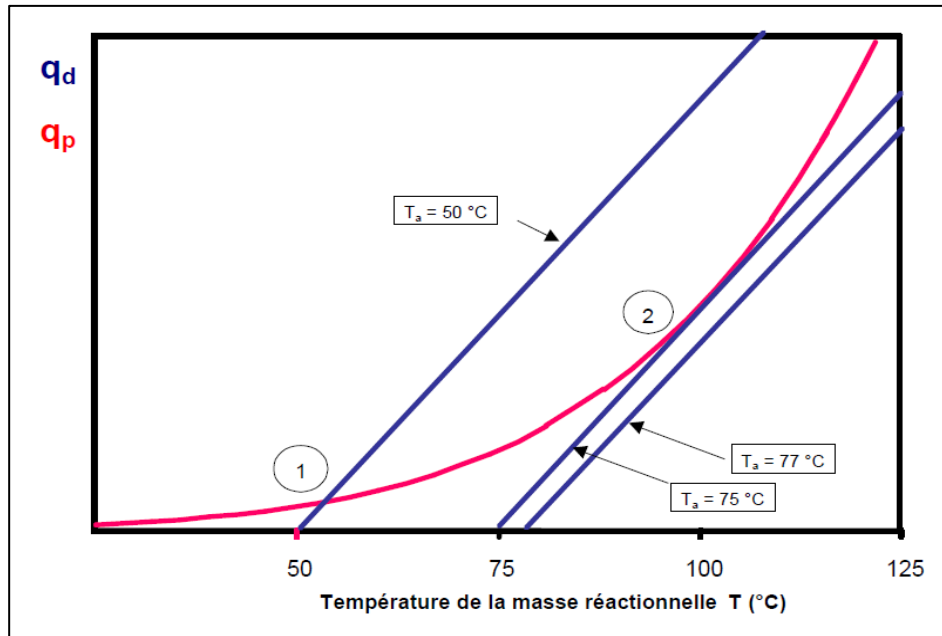


Figure I.14 : Graphique comparatif de la chaleur produite et la chaleur dissipée, effet du volume du réacteur

La formule du flux de chaleur dissipé donne la pente des droites : $Pente = 6 \cdot U L^2$.

Pour la droite de refroidissement avec $T_a = 50$ °C, au repéré 1 on observe un point d'équilibre ou toute la chaleur produite par la réaction chimique est dissipée, c'est un équilibre stable car le système réagit à des variations de température en revenant vers ce point, c'est un équilibre non-stable ou état critique lorsque le point d'équilibre se trouve tangent à la courbe de production de chaleur quand la température de T_a monte à 75 °C.

Toutes les températures de $T_a > 75$ °C et il n'y a plus de point d'équilibre et la production du flux de chaleur est toujours supérieur à celui de la dissipation et on se dirige vers l'explosion thermique du système.

La modification du coefficient de transfert de chaleur (vitesse d'agitation, encrassement de la double enveloppe etc.) ou l'utilisation d'un réacteur de taille différente peut conduire aussi à la perte de maîtrise de la température de la masse réactionnelle. [25]

Du réacteur et avec la même T_a .

Point critique :

$$q_p = q_d \quad (I.11)$$

Et

$$\frac{dq_p}{dt} = \frac{dq_d}{dt} \quad (I.12)$$

Les formules site si dessus conduisent à dégager la loi d'échelle suivante qui définit la taille critique d'un réacteur au-delà de laquelle il y a explosion thermique : [26]

$$L_{critique} = \left(\frac{6UR}{-\Delta H_r K_0 E_a} \right) T_a^2 \exp \left(\frac{E_a}{RT_a} - 1 \right) \quad (I.13)$$

I-8-2. PROCESSUS TYPE D'UNE EXPLOSION THERMIQUE

Une phase condensée entre en réaction à partir d'une certaine température, dans une enceinte fermée ou insuffisamment éventée, la réaction conduit à un dégagement de chaleur.

Selon la loi d'Arrhenius, la vitesse de réaction et /ou de production de chaleur augmente exponentiellement avec la température :

$$\frac{dq}{dt} = QG = v \cdot q \cdot K \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot c^n \sim \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I.14})$$

Avec : $\frac{dq}{dt}$: puissance thermique de la réaction en W

v : volume du milieu réactionnel en m³

E : énergie d'activation de la réaction en J/mole

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/k)

T : température en K⁰

K⁰ : facteur pré-exponentiel

Tandis que les échanges thermiques avec le milieu extérieur augmentent linéairement avec la température :

$$Q_R = h \cdot s \cdot (T - T_A) \sim T \quad (\text{I.15})$$

La température du milieu augmente rapidement provoquant l'émission d'une phase gazeuse de plus en plus importante, qui résulte de la production de gaz de décomposition incondensable ou de l'augmentation de la tension de vapeur du mélange réactionnel dans un processus qui s'accélère, lorsque la pression atteint la pression de rupture de l'enceinte de celle-ci éclate entraînant l'émission à l'extérieur, du mélange réactionnel et s'échappant avec la phase gazeuse.

I-8-3. CARACTERISTIQUES DES SYSTEMES POUVANT CONDUIRE A UNE EXPLOSION THERMIQUE

Un système peut conduire à une explosion thermique lorsqu'il se trouve dans l'un au moins des quatre cas suivants :

- Il est le siège d'une réaction exothermique : Cette réaction peut être la réaction principale ou une réaction secondaire.
- Il est le siège d'une réaction produisant des gaz, même si cette dernière est athermique et à plus forte raison si elle est exothermique.
- Il renferme des substances qui sont portées à une température supérieure à leur température de début de décomposition.
- Il renferme des substances dont la décomposition est auto catalytique.

Et de plus, cette réaction voulue ou non, ou ces décompositions se déroulent le plus souvent dans un milieu confiné. Par milieu confiné, on entend un milieu où la chaleur et les gaz produits ne peuvent être éliminés à une vitesse comparable à la production.

I-8-4. INSTALLATIONS POUVANT ETRE LE SIEGE D'UNE EXPLOSION THERMIQUE

Toutes les enceintes contenant des substances chimiques pures ou en mélange peuvent être le siège d'un emballage thermique :

- Les réacteurs chimiques de tous types : cuves agitées, réacteurs tubulaires...
- Les installations sièges de transformations physiques : évaporateurs, colonnes à distiller et leurs bouilleurs, cristalliseurs, centrifugeuses...
- Les systèmes de conditionnement : broyeurs, mélangeurs, sécheurs...
- Les dispositifs de stockage et de transport : stockeurs, citernes, fûts, sacs, conduites, vannes, pompes....

I-8-5. FACTEURS LIES A LA STRUCTURE CHIMIQUE DES SUBSTANCES MANIPULEES

Certaines structures chimiques ont pour effet de conférer aux substances qui les contiennent dans leur molécule, la possibilité de donner des décompositions violentes et de ce fait difficilement contrôlable.

Ceux sont des groupements explosophores¹ dont une liste est donnée dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.2 : Liste des groupements explosophores

Groupement I	-O-O-, -O-O-O, peroxyde, OZONIDE
Groupement II	-OCLO ₂ -OCLO ₃ , CHLORATE, PERCHLORATE
Groupement III	-NO ₂ , -ONO ₂ , =N-NO ₂ , NITRÉ, NITRIQUE
Groupement IV	CNO-, -C≡N, FULMINATE, CYANE,
Groupement V	-NX, -NX ₂ , CHLORAMINE
Groupement VI	-N=N-, AZO, DIAZO, AZIDE
Groupement VII	-C≡C-, ACÉTYLURE
Groupement VIII	-CM, PLOMB-MERCURE-THALLIUM

Certains auteurs ont proposés de caractériser ces groupements par une température à partir de laquelle ils entraînent la décomposition de la molécule qui les porte. L'expérience montre que ces considérations ne sont pas vérifiées.

La stabilité thermique des substances contenant un groupement explosophore est également influencée par la structure chimique d'ensemble de la molécule.

I-9. BILAN DE CHALEUR

L'emballage thermique résulte de la perte du contrôle de la température d'un système réactionnel du fait de la chaleur dégagée par des réactions chimiques attendues ou non. En fonction de l'exothermicité², l'emballage thermique de ces réactions, peut conduire à l'un des pires scénarios qui est l'explosion thermique du système accompagnée d'une perte de confinement et de

¹ **Explosophore** : sont des groupes fonctionnels en chimie organique qui confèrent aux composés organiques des propriétés explosives.

² **Réaction exothermique** : C'est une réaction chimique ou physique qui produit de la chaleur.

la diffusion de produits toxiques et/ou inflammables dans l'environnement du fait du déséquilibre thermique, puisque la chaleur produite ou qui entre dans ce système n'est pas évacuée et ne cesse de monter. En cas d'éclatement du réacteur des projections ou des débris sont à redouter. [27]. Le terme d'emballement de réaction se réfère à la perte de contrôle d'une réaction chimique identifiée.

Afin d'éviter ce phénomène dans un système réactionnel, La maîtrise de la température d'un système réactionnel est gouvernée par **le bilan de chaleur (thermique)**. Si toute la chaleur qui est produite ou qui entre dans un système ne peut pas être évacuée, la température monte. Si à la nouvelle température atteinte, un équilibre thermique n'est pas obtenu, la température continue à monter. Ceci peut aller jusqu'à l'emballement ou l'explosion thermique du système.

Le bilan de chaleur est défini comme étant la quantité de chaleur produite diminuée de la quantité de chaleur évacuée égale à la quantité de chaleur accumulée au sein de la masse réactionnelle ; ce qui engendre l'élévation de la température du milieu. [28]

$$\left[\begin{array}{c} \text{Chaleur} \\ \text{accumulée} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Chaleur} \\ \text{produite} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Chaleur} \\ \text{éliminée} \end{array} \right]$$

Figure I.15 : Représentation du bilan thermique

I-10. PARAMETRES IMPORTANTS POUR LA CARACTERISATION D'UNE REACTION

I-10-1. PARAMETRES THERMODYNAMIQUES

I-10-1-1. ENTHALPIE DE REACTION ET DE DECOMPOSITION « $(\Delta H_R - \Delta H_{DEC.})$ »

La chaleur de réaction et la chaleur de décomposition aussi appelée enthalpie de réaction ΔH_r et enthalpie de décomposition ΔH_{dec} correspondent à la transformation du système à pression constante.

La relation suivante exprime l'enthalpie sous pression constante :

$$\begin{aligned} \Delta H &= Q_p \\ \text{Avec :} \quad Q_p &= \Delta E + P\Delta V = \Delta(E + PV) \quad (I.16) \\ \Delta E &= (E_{final} - E_{initial}) = Q_p - P\Delta V \end{aligned}$$

* E_{final} : énergie à la fin de la réaction

* $E_{initial}$: énergie au début de la réaction

* Q_p : chaleur de la réaction

* P : Pression

* V : volume

L'enthalpie ΔH de réaction et de décomposition correspond à chaleur dégagée par la transformation opérée lors de la réaction. L'enthalpie est un paramètre essentiel puisque qu'il conditionne la valeur de la production de la chaleur Q_{rx} ainsi que celle de montée en température adiabatique ΔT_{ad} . [29]

$$Q_{rx} = rV(-\Delta H_r)$$

$$\text{Avec : } r = Ae^{-Ea/RT} f(X) \quad (\text{I.17})$$

Et :

- */A : facteur pré-exponentiel d'Arrhénius
- */Ea : énergie d'activation J/mol
- */R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K)
- */T : température absolue K
- */X : taux de conversion
- */f(X) : fonction des concentrations
- */Qrx : puissance thermique de la réaction W
- */V : volume m³
- */ΔH_r : enthalpie de réaction J/mol

$$\Delta T_{ad} = \Delta H/Cp \quad (\text{I.18})$$

Avec : */Cp : capacité calorifique (J/mol.K)

Le paramètre nous permettant de savoir si une réaction est endothermique $\Delta H_r > 0$ ou exothermique $\Delta H_r < 0$ c'est l'enthalpie de réaction, car les réactions exothermique peuvent provoquer des échauffements notables quand elles se produisent dans un milieu concentré (réacteur ou canalisation). [30]

I-10-1-2. CHALEUR SPECIFIQUE « Cp »

La spécificité de la chaleur indique la quantité d'énergie nécessaire afin d'augmenter la température de **1K** à **1g** (ou de **1 mole**) de matière. Le symbole de la grandeur molaire est **Cp** ou **Cp** et la pression constante et designer par le symbole **p**.

Les unités **SI** de la chaleur spécifique sont **Jg⁻¹K⁻¹** (ou **J/gK**) **J mol⁻¹ K⁻¹** (ou **J/molK**), pendant des transitions physiques du premiers ordre la chaleur spécifique n'est pas mesurée car elles peuvent alors être infinie. [31].

Les valeurs que prennent les chaleurs spécifiques de substances solides et liquides sont entre **0,1** et **5 J g⁻¹ K⁻¹**. La majorité des substances leurs chaleurs augmentent avec la température, donc elles sont souvent mesurée sur une large plage de température et voici quelques valeurs :

Eau :	Cp = 1,0 cal/mol.K
Produits organiques :	Cp = 0,5 cal/mol.K
Acide sulfurique :	Cp = 0,3 cal/mol.K

L'énergie fournie à un même contenu de même masse d'un réacteur, un contenu présentant un **Cp** faible verra donc sa température s'élever d'avantage qu'un contenu de **Cp** fort.

I-10-1-3. MONTEE EN TEMPERATURE « ΔT_{ADSyS} - ΔT_{AD} »

On parle de montée en température adiabatique lorsque la montée de la valeur en température, correspond à la valeur de la montée en température du milieu en cas de non échange de chaleur avec l'extérieur c'est-à-dire en cas de refroidissement nul. [32].

Le calcul de la montée en température adiabatique se fait en divisant l'énergie de réaction par la capacité calorifique selon la relation suivante :

$$\Delta T_{ad} = Q_R / C_p \quad (I.19)$$

Avec :

- */ ΔT_{ad} : montée adiabatique K
- */ Q_R : énergie de réaction (KJ/Kg)
- */ C_p : capacité calorifique (KJ/Kg.K)

L'importance de la valeur de la montée adiabatique de la température réside en la détermination des niveaux de température et l'évaluation de la dynamique d'un emballement.

De ce fait l'emballement est plus important lorsque les énergies mises en jeu sont importantes et ils conduisent à une explosion thermique. Pour l'énergie réactionnelle qui a des valeurs faibles (montée adiabatique inférieure à **100K**), la montée en température sera plus lente pour une même valeur de l'énergie d'activation et pour une même puissance thermique à la température initiale.

I-10-1-4. TEMPERATURE MAXIMALE DE LA REACTION DE SYNTHÈSE (MTSR)

Afin de prédire le bon déroulement d'une réaction nécessite de connaître au paravent les conséquences de la perte de contrôle de la réaction souhaité, c'est dans ce but là qu'il est important d'estimer la température maximale que la réaction de synthèse peut atteindre sous conditions adiabatiques ou (**MTSR** : (Maximum Température Synthesis Reaction), dans le cas où la perte de contrôle déclenche une réaction de décomposition non désirée dans le réacteur; dans l'hypothèse de perte de contrôle et le déclenchement d'une réaction de décomposition non désirée dans le réacteur . [33].

Durant la réaction la variation de la température du procédé et le degré d'accumulation des réactifs, la température pouvant être atteinte en cas de panne de refroidissement **T(cf)** dépend de la conduite de la réaction et en fonction du temps la température **T(cf)** varie parallèlement. [34]

La prédiction du comportement du réacteur durant une panne de refroidissement nécessite la connaissance l'instant auquel la panne de refroidissement conduirait à la température la plus élevée. le concept de la température maximale de la réaction de synthèse (**MTSR**) correspond au niveau le plus élevée atteint par la température en cas de panne de refroidissement **T(cf)** selon la relation suivante :

$$MTSR = [T(Cf)]_{max} \quad (I.20)$$

MTSR = Température de refroidissement maximale

Mais lors de chute de la température ambiante, la température maximale de la réaction de synthèse (**MTSR**) sera prise égale à la température ambiante, même en cas de montée de température adiabatique n'est pas suffisante pour atteindre celle-ci.

I-10-1-5. BILANS THERMIQUES DES MATIERES

La maîtrise de la température d'une installation nécessite un contrôle du bilan thermique de celle-ci. Le bilan thermique peut être défini comme étant « la quantité de chaleur produite diminuée de la quantité de chaleur évacuée ». La quantité de chaleur produite diminuée de la quantité de chaleur évacuée est égale à la quantité de chaleur accumulée au sein de la masse réactionnelle ce qui entraîne l'élévation de température du milieu.

$$\text{Chaleur produite} = \text{Chaleur stocké} + \text{Chaleur évacuée}$$

I-10-1-5-A. PRODUCTION DE CHALEUR PAR UNE REACTION

La production de la chaleur ou puissance thermique par une réaction est donnée selon la relation suivante : [35]

$$\frac{dQ}{dt} = q_{RX} = r \cdot V \cdot (-\Delta H_r) \quad (I.21)$$

Avec :
 */ q_{RX} : puissance thermique de la réaction W
 */ ΔH_r : enthalpie de la réaction (J/mol)
 */V : volume de l'installation m³
 r : production de matière par unité de volume pour une loi de type Arrhénius définit selon :

$$r = A e^{\frac{E_a}{RT}} f(X) \quad (I.22)$$

Avec :
 */A : facteur pré-exponentiel d'Arrhénius
 */ E_a : énergie d'activation [J/mol]
 */R : constante des gaz parfaits [8,314 (J/mol.K)]
 */T : température absolue [K]
 */X : taux de conversion
 */F(X) : fonction des concentrations

La production de chaleur croit donc de manière

I-10-1-5-B. ELIMINATION DE CHALEUR PAR LE SYSTEME DE REFROIDISSEMENT

Dans le système de refroidissement l'élimination de la chaleur se fait selon la relation suivante :

$$dQ/dt = q_{EX} = UA(T - T_c) \quad (I.23)$$

Avec :
 */ q_{EX} : puissance du système de refroidissement W
 */U : coefficient de transfert de chaleur W/(m².K)
 */A : surface d'échange m²
 */T : température du milieu réactionnel K
 */ T_c : température du système de refroidissement K

La température augmente lorsque la puissance du système de refroidissement est inférieure à celle de la réaction, cette augmentation provoque une accélération de la réaction, qui augmente la

puissance thermique de la réaction et la puissance de refroidissement n'augmente que linéairement, donc la capacité de refroidissement reste insuffisante et la température augmente, cette dernière c'est le phénomène d'emballement de la réaction ou explosion thermique. [2]

I-10-1-5-C. ACCUMULATION DE CHALEUR PAR LE MILIEU REACTIONNEL

L'accumulation de chaleur par le milieu réactionnel s'exprime selon la relation suivante :

$$dQ/dt = q_{AC} = m CP dT_R/dt \quad (I.24)$$

Avec :
 */ q_{AC} : puissance de l'accumulation du système W
 */ m : masse de la masse réactionnelle kg
 */ C_p : chaleur spécifique de la masse réactionnelle J/(kg.K)
 */ dT_R/dt vitesse de montée en température du milieu réactionnel K/s

L'accumulation de la chaleur par le milieu réactionnel, se traduit comme étant la variation du contenu énergétique d'une masse réactionnelle à cause des variations de la température, comme elle doit tenir compte de la capacité calorifique du réacteur et de ses composants surtout de la partie en contact thermique direct avec le milieu réactionnel. [36]

De façon formelle, l'accumulation doit tenir compte de la capacité calorifique du réacteur et de ses composants, tout du moins de la partie en contact thermique direct avec le milieu réactionnel. Pour des réacteurs du type cuve agitée, la capacité calorifique de l'appareillage est la plupart du temps négligeable devant celle de la masse réactionnelle.

I-10-1-5-D. BILAN THERMIQUE GLOBAL

Le bilan thermique global peut s'écrire de la manière suivante :

$$q_{AC} = q_{RX} + q_{EX} + q_{AD} + q_{AG} + q_{Loss} \quad (I.25)$$

Avec :
 */ q_{AC} : Chaleur due à l'accumulation dans le milieu
 */ q_{RX} : Puissance thermique de la réaction
 */ q_{EX} : Puissance du système de refroidissement
 */ q_{AD} : Puissance thermique due au réactif ajouté (dans le cas des réacteurs semi-batch)
 */ q_{AG} : Puissance thermique dégagée par les éléments appartenant au système (agitateur, sonde etc..)
 */ q_{Loss} : Puissance thermique perdue par les parois

Généralement on se contentera des deux premiers termes du membre de droite de l'équation précédente soit :

$$q_{AC} = q_{RX} + q_{EX} = m Cp \frac{dT_R}{dt} = Ae \frac{Ea}{RT} f(x) V (-\Delta H_r) - U A (T - T_c) \quad (23)$$

Le contrôle de la température visera à éviter une accumulation mangelure de la chaleur par le milieu. Dans le diagramme de **SEMENOV** aux intersections des deux courbes, le bilan thermique est équilibré parce la puissance thermique de la réaction est égale à la puissance éliminée. Dans les basses de température l'intersection correspond à un état d'équilibre stable.

En effet le système retrouve son état d'équilibre stable lorsque la température augmente, la puissance de refroidissement est supérieure à la production de chaleur et la température baisse jusqu'à ce que l'égalité des deux puissances soit rétablie et vice versa. [35]

Pour une déviation vers les températures plus basses c'est la domination de la production de la chaleur qui tend à ramener la température la plus basse et vers son niveau d'équilibre initial, là c'est un point d'équilibre stable. Mais lorsque les températures sont plus élevées le système devient instable et cette domination de la puissance de réaction due à l'augmentation de la température conduit inéluctablement à une situation d'emballement.

A côté de ces trois éléments essentiels pour le contrôle du bilan thermique et la maîtrise de la température, il est primordial de prendre en compte toutes les sources de chaleur et leurs mécanismes d'évacuation, parce qu'il existe différentes origines de sources de chaleur : [37]

❖ *Différentes origines de sources de chaleur*

Les sources de chaleur peuvent avoir différentes origines qui sont :

- L'apport de Chaleur par source externe ;
- Chauffage volontaire d'une masse réactionnelle ;
- Chauffage involontaire (incendie, température ambiante élevée etc...) ;
- Chaleur de réaction ;
- Réaction principale, secondaire, exothermiques ;
- Chaleur d'hydratation ;
- Chaleur de solvatation ;
- Chaleur de transition de phase (solidification, formes cristallines, condensation) ;
- Chaleur thermodynamique (variation de la pression ou de volume dans le système) ;

A l'opposé, les mécanismes de dissipation de la chaleur sont les suivants :

- Chaleur due à une action mécanique.
- La dissipation de chaleur : [38]
- Transfert de chaleur du système réactionnel à la paroi du contenant (convection, conduction).
- Transfert de chaleur du contenant par conduction, convection, rayonnement vers l'extérieur.
- La dispersion due à des dispositifs de refroidissement (serpentins, double enveloppe etc...).
- Transition de chaleur par évaporation ou fusion.

Ces listes ne sont pas exhaustives.

Lorsqu'il est nécessaire de faire un bilan de chaleur précis d'un système réactionnel, il faut prendre en compte toutes les sources de chaleur et tous les mécanismes d'évacuation de chaleur. C'est ce qui rend l'opération de la réalisation d'un bilan de chaleur difficile, car dans la plupart des cas, cet exercice est assez compliqué et demande des informations très précises quant aux réactions chimiques elles-mêmes mais aussi quant à la constitution physique de l'installation

Ces informations sont assez difficile à obtenir c'est pour cela qu'on privilège une approche simple qui permet d'appréhender les risques correctement, c'est pour ça qu'afin de déterminer le risque d'emballement thermique d'un système réactionnel l'analyse de dernier se divise en deux parties l'un pour traiter la production de chaleur et l'autre pour traiter la dissipation de chaleur :

- Première partie : Réactions chimiques (et effets thermodynamiques au sens large) :

La thermodynamique et la cinétique c'est la vitesse de dégagement de la chaleur (la vitesse de la réaction chimique), est fonction de la déconcentration des réactifs et d'autres constituants (catalyseur, solvant etc.) de la température et de la pression à l'endroit où se produit la réaction chimique. Le mode de fonctionnement et la taille ou la forme du réacteur son indépendante de cette caractérisation. [39]

- Deuxième partie : Caractéristiques physiques du système réactionnel (taille, forme du réacteur, mode opératoire, confinement et pression, température et concentrations locales due à l'hétérogénéité du système) :

Ces caractéristiques physiques sont déterminantes pour l'évolution de la température et la pression et la concentration des constituants. Pour la même réaction et la même composition initiale de la masse réactionnelle, l'évolution de la température diverge d'un réacteur refroidi et d'un autre non refroidi. [40]. Il est donc clair qu'il faut deux modèles pour déterminer le risque d'emballement thermique d'un système réactionnel, l'un pour traiter de la production de chaleur (aspect chimique) et l'autre pour traiter de la dissipation de la chaleur (aspect physique).

La vitesse des réactions chimiques, et donc la vitesse de dégagement de chaleur, est fonction de la concentration des réactifs et d'autres constituants (solvants, catalyseur ...), de la température et de la pression à l'endroit précis où se produit la réaction chimique.

Au laboratoire, on caractérise la thermodynamique et la cinétique de la réaction. Cette caractérisation est indépendante de la taille ou de la forme du réacteur ou de son mode de fonctionnement.

I-10-2. PARAMETRES CINETIQUES

I-10-2-1. VITESSE DE REACTION - ORDRE DE LA REACTION

La vitesse de réaction est un rôle qui s'exprime en fonction de la composition du milieu réactionnel et des variables d'état physique comme la pression et la température. La détermination de cette loi, appelée « loi cinétique », dépend du type de réaction et des mécanismes réactionnels admis. Suivant le type de réaction (réaction homogène catalytique ou non, réactions hétérogènes catalytiques ou non, réactions en phase gazeuse, liquide ou multiphasique,...) le mécanisme réactionnel moléculaire est plus ou moins difficile à déterminer.

Il faut alors recourir à des modèles cinétiques plus « phénoménologiques » qui contiennent suffisamment de vérité pour représenter correctement le système dans un domaine bien délimité. Ce modèle sera trouvé par expérimentation.

La validité du modèle dépend directement du domaine expérimental. On peut à cet égard souligner que le modèle cinétique valable en marche normale n'est pas nécessairement valable à l'emballement et réciproquement.

Autrement dit la détermination de la loi cinétique dépend de l'admission de deux facteurs :

➤ **Le type de réaction :**

- Réaction homogène catalytique ou non.
- Réaction hétérogène calque ou non.
- Réaction en phase gazeuse, liquide ou multiphasique.

➤ **Le type de mécanismes réactionnels :** Le mécanisme réactionnel moléculaire est plus difficile à déterminer.

Afin de représenter correctement le système dans un domaine bien délimité, il faut donc recourir à des modèles cinétiques plus phénoménologiques qui contiennent assez de vérité, ce modèle et sa validité seront trouvés par expérimentation. En marche normale la viabilité du modèle cinétique n'est pas nécessairement valable à l'emballement et vice versa. [41]

L'écriture suivante représente la vitesse de réaction est fonction de la température et de la concentration des réactifs [42] :

$$-r_A = -dC_A/dt = K C_A \quad (I.26)$$

Avec :
 */ r_A : vitesse de la réaction
 */ C_A : concentration en réactif A
 */ K : terme de dépendance avec la température selon la relation suivante :

$$K = K_0 \exp(-E_a/RT) \quad (I.27)$$

Avec :
 */ K_0 : Facteur pré-exponentiel
 */ E_a : Energie d'activation J/mol
 */ R : Constante des gaz parfaits [8,314 J/(mol.K)]
 */ T : Température K

I-10-2-2. TEMPS DISPONIBLE JUSQU'A LA VITESSE MAXIMALE (TMR)

L'estimation du temps d'induction de l'explosion thermique est calculé, soit à l'aide de l'énergie d'activation et de la puissance de ces réactions à une température donnée et de la chaleur spécifique du milieu, ou à partir de la cinétique et de l'enthalpie de la réaction de décomposition et l'estimation de la valeur de TMR_{ad} se fait par la formule suivante. [43]

La valeur du TMR_{ad} peut être estimée par la formule suivante :

$$TMR_{ad} = \frac{C_p \cdot R \cdot T_D^2}{q_0 \cdot E_a} \quad (I.28)$$

Avec :

- */ C_p : Capacité calorifique de la réaction J/kg/K
- */ R : Constante des gaz parfaits [$R = 8.31431$ J/mol/K]
- */ T_0 : Température de départ de l'emballage [K]
- */ q_0 : Puissance thermique à T_0 W/kg
- */ E_a : Energie d'activation J/mol

Cette relation a été établie pour des réactions d'ordre zéro, mais elle peut aussi être utilisée pour d'autres réactions, tant que l'influence de la concentration sur la vitesse de la réaction peut être négligée. Cette approximation est valable en particulier pour des réactions rapides et très exothermiques.

I-10-2-3.PHENOMENES AUTO CATALYTIQUES

Lors de l'évaluation des risques thermiques, il demeure très important l'identification des réactions auto accélérées¹ ou auto catalytiques², sous des conditions isothermes les réactions suivent généralement une loi cinétique d'ordre n et en fonction du temps, de manière monotone la puissance thermique diminue. Mais certains types de réactions ont un comportement différent telles que certaines polymérisations³ ou décomposition.

La réaction s'accélère, même sous des conditions isothermes. De ce fait d'abord on observe une augmentation de la puissance thermique puis après le passage par un maximum, la puissance diminue à nouveau, Une expérience **DSC**⁴ isotherme permet de révéler immédiatement la nature de la réaction.

Ces deux types de réactions, sous conditions adiabatiques, donnent des courbes de températures totalement différentes avec des réactions d'ordre n , après la panne de refroidissement la montée en température commence, alors que la température reste stable sur une période qui peut être assez longue avec des réactions auto accélérées, puis elle augmente brusquement, ce qui rend l'utilisation d'une alarme de température difficile. [35]

La connaissance des réactions auto accélérées reste importante lors de l'évaluation de la sécurité thermique des procédés et cela pour de raisons [10] :

➤ L'influence des matériaux de construction et les impuretés renforce les effets catalytique, c'est pour cette raison que les expériences de **Screening** de **DSC** sont essentiels dans le calcul antérieur de la **TMR_{ad}** de la réaction de décomposition, une marge de sécurité très grande et apporte par l'hypothèse d'une cinétique d'ordre zéro.

¹- **Réactions auto accélérée** : Il s'agit de la température la plus basse à laquelle un matériau ou un produit chimique peut subir une décomposition exothermique.

²- **Réaction auto catalytique** : une réaction chimique dont le catalyseur figure parmi les produits de la réaction, l'évolution de la vitesse volumique de la réaction au cours du temps est peu habituelle.

³- **Polymérisation** : réaction chimique où les petites molécules (par exemple des hydrocarbures de deux à dix atomes de carbone) réagissent entre elles pour les anciennes molécules de masses molaires plus élevées.

⁴- **Differential Scanning Calorimetry** : est une technique déterminante la variation du flux de chaleur perdu ou donnée par l'échantillon par suivi de la température sous atmosphère contrôlée lors d'un chauffage ou d'un refroidissement et il permet de déterminer la température à laquelle se produit la transformation.

➤ Pour la planification des mesures de sécurité, il est important de savoir auquel des deux types appartient une réaction de décomposition. Par exemple, une alarme de température n'est significative que pour une réaction de décomposition d'ordre n. Lors d'une réaction auto-accélérée, la montée en température est toujours découverte tellement tard que celle-ci est très brusque et montante et à ce stade plus aucune mesure ne peut être prise.

I-11. PARAMETRES IMPORTANTS POUR LA SECURITE DEPENDANT DES EQUIPEMENTS UTILISES

I-11-1. FACTEUR Φ

La température de déclenchement de la réaction de décomposition n'a pas de valeur absolue, puisse qu'elle est liée à la quantité de chaleur perdue par le système et selon des conditions de fonctionnement du procédé et de l'échelle à laquelle la réaction est menée.

En effet, la perte de chaleur causée par le refroidissement naturel d'un réacteur de 50 litres est de l'ordre de $0,2 \text{ W kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ alors que la valeur retenue pour un réacteur de 20 m^3 est comprise entre $0,04$ et $0,08 \text{ W kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$. Pour avoir une perte de chaleur qui soit du même ordre à l'échelle laboratoire et à l'échelle industrielle, il est important d'utiliser le matériel adéquat. [7]

Pour avoir des mesures similaires deux importants facteurs sont nécessaires [32] :

➤ ***La perte de chaleur qui est issus de l'échantillon vers l'environnement :***

L'obtention de cet échantillon se fait par le biais de l'utilisation d'un calorimètre adiabatique, en plaçant l'échantillon dans un four dont la température est contrôlée, afin qu'elle soit identique à celle dans l'échantillon, ceci permet d'estimer que la perte de chaleur mesurée pour l'échantillon est similaire à celle qu'on mesurerait à plus grande échelle.

➤ ***La perte de chaleur de l'échantillon provenant de la cellule de test (paroi) :***

Ce phénomène est tout aussi important et qui est caractérisé par le facteur *Phi*, Φ selon la relation suivante :

$$\Phi = \text{Phi} = (\text{Capacité calorifique de l'échantillon} + \text{Capacité calorifique de la cellule de mesure}) / (\text{Capacité calorifique de l'échantillon}) \quad (\text{I.29})$$

Soit :

$$\phi = \frac{C_{Pech} + C_{Pcell}}{C_{Pech}} \quad (\text{I.30})$$

Où :

$$\begin{aligned} \Phi &: \text{Facteur Phi ;} \\ C_{Pech} &: \text{Capacité calorifique l'échantillon ;} \\ C_{Pcell} &: \text{Capacité calorifique de la cellule de mesure.} \end{aligned} \quad (\text{I.31})$$

La valeur du facteur Φ peut être optimisée en réduisant la masse de la cellule de test ou en mettant en jeu une quantité relativement importante d'échantillon.

I-11-2. CHOIX DES CELLULES

Le mode de fonctionnement des appareils d'analyses requiert l'utilisation d'une ou plusieurs cellules, l'une renfermant le produit et l'autre un produit de référence.

Le choix et la nature de la cellule employée varie selon les conditions sous lesquelles l'analyse est menée, dans les essais sous pression elles sont réalisés avec des cellules aux parois épaisses, le facteur Φ estime est proche de 2 mais dans les conditions normales les cellules utilisées, les parois sont fines et le facteur Φ est proche de 1.

La nature de la cellule utiliser portera aussi sur le volume de produit qu'elle peut contenir, afin de réduire les possibles interactions ou pollution entre le produit et le matériau. [44]

I-11-3. TEMPERATURE ONSET (T_{ONSET})

La température " *ONSET* " est la température supposée être la température à laquelle une réaction exothermique d'un produit débute, la valeur relevée est approximative (relevé d'un graphe), n'est pas une valeur exacte. Cette température correspond à l'abscisse du premier point du pic exothermique enregistré sur le graphe $dq/dt = f(T)$ [45].

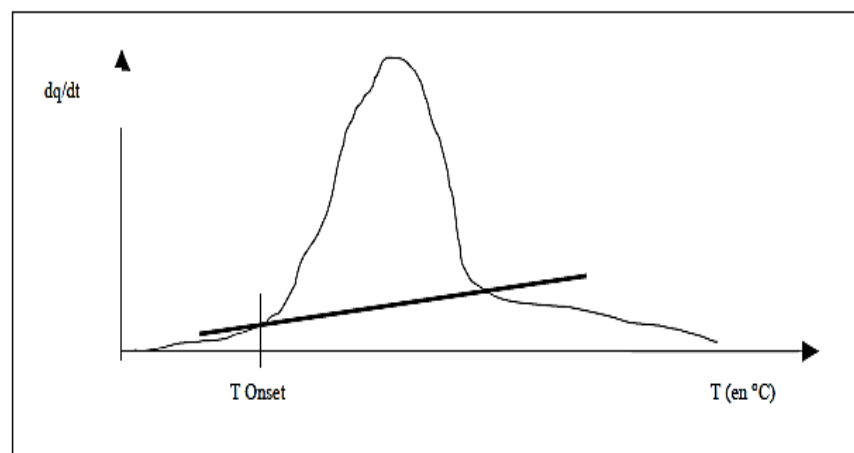


Figure I.16 : Graphique reprenant la température ONSET

La température **ONSET** n'est pas une valeur fiable à laquelle on peut déterminer une température en déduisant par exemple, une marge de sécurité de 50 °C de la température de début du pic, admettre cette hypothèse reviendrait à dire que en dessous de cette température, il ne se produit plus aucune réaction, cette simplification ne doit pas être retenue dans la mesure où [46] :

- En balayage de température les températures déterminées dépendent des conditions expérimentales, surtout de la sensibilité de l'appareil et de la vitesse de balayage et de la masse de l'échantillon.
- La réaction sera selon la loi **d'Arrhenius** démontre qu'il n'a pas de températures **ONSET** ou de températures de début de réaction bien définie, mais tout simplement la réaction sera plus lente à basse température et plus rapide à haute température.

On peut évaluer la probabilité d'occurrence d'une réaction de décomposition en prenant en compte la cinétique de réaction. Le concept développe du **TMRad** ou le temps de l'explosion sous

conditions adiabatiques. Lorsque on est en présence de phénomènes fortement exothermiques ou rapides, la valeur acquise dépend de la sensibilité de la technique utilisée conséquemment, elle ne garantit pas une garantie pour la sécurité, Cette valeur peut être utilisée comme repère dans le but de faire un diagnostic rapide de la sécurité d'un procédé, par exemple de la comparer à la température des fluides de chauffage utilisé.

Un examen rapide des températures où est détecté un flux thermique de décomposition des mélanges réactionnels et des températures des fluides de chauffage utilisés permet de faire un diagnostic rapide du niveau de sécurité d'un procédé, qui est rarement démenti par les études ultérieures.

I-11-4. COEFFICIENT « U »

Le transfert de chaleur est représenté par le coefficient U qui est un facteur important dans le cas où il conditionne le bilan de chaleur global du système et la puissance de refroidissement du milieu réactionnel, ce terme apparaît dans la relation suivante [47] :

$$q_{EX} = UA(T - T_c) \quad (I.32)$$

L'échange de chaleur dans un réacteur fonctionnant dans ces conditions opératoires normales se fait suivant le mécanisme de la convection forcée. La mise en mouvement du mélange se fait par l'agitateur et la circulation du fluide caloporteur dans le système d'échange propulse par une pompe, proche de la paroi. Conséquemment du phénomène d'accommodation, il y a une couche de fluide immobile opposant une résistance au transfert de chaleur et de faite rendent tout transfert de chaleur difficile. Ce phénomène est connu sous le nom de la théorie des deux films, il exprime la résistance globale lors du transfert de chaleur par la somme de trois résistances emmenant de la contribution de la paroi et du film interne de la paroi et externe (côté caloporteur) [48].

Le coefficient U s'exprime par la relation suivante :

$$1/U = 1/h_R + d\lambda + 1/h_C = 1/h_R + 1/\phi \quad (I.33)$$

Avec :

- */ U : coefficient de transfert global $W/(m^2.K)$
- */ h_R : coefficient de transfert du film interne $W/(m^2.K)$
- */ h_C : coefficient de transfert du film externe $W/(m^2.K)$
- */ ϕ : coefficient de transfert de l'appareillage $W/(m^2.K)$
- */ λ : conductivité thermique de la paroi $W/(m^3.K)$
- */ d : épaisseur de la paroi m

I-12. MODES DE FONCTIONNEMENT

I-12-1. TYPE DE MESURE

I-12-1-1. FLUX THERMIQUE

Le principe du flux thermique sur laquelle est basée l'analyse thermique, consiste à mesurer et enregistrer la différence de température émergente entre deux réacteurs (pouvant être deux

cellules comme dans un milieu réactionnel et la double enveloppe ...) dont l'un est maintenu à une température constante. Cette différence de température entre les deux réacteurs constitue une mesure du taux de de production de chaleur [49].

$$Q = UA(T_r - T_j) \quad (\text{I.34})$$

Ces deux réacteurs peuvent être deux cellules comme dans le cas de la DSC ou le milieu réactionnel et la double enveloppe comme dans le cas des calorimètres réactionnels du type RC1.

I-12-1-2. COMPENSATION DE PUISSANCE

La température du transfert de chaleur moyen concernant les calorimètres à pouvoir de compensation, il est maintenu au-dessous de la température de réaction désirée. Ce maintien de température est fait à l'aide d'un chauffage placé au milieu du mélange réactionnel. En cas de variation du flux de chaleur, elle s'équilibre par une modification analogue de la puissance électrique du chauffage qui procure une mesure directe du flux thermique. [50]

La formule mettant en évidence la compensation de puissance est :

$$Q = Q_{ref,t} - Q_{ref,o} \quad (\text{I.35})$$

Avec :

- */Q : quantité de chaleur de la réaction J
- */ $Q_{ref,t}$: quantité de chaleur de la référence après la réaction J
- */ $Q_{ref,o}$: quantité de chaleur de la référence avant la réaction J
- */U : coefficient de transfert de la paroi J/(m².K)
- */A : surface d'échange de chaleur m²
- */Tr : température dans le réacteur K

I-12-2. DIFFERENTS MODES D'ANALYSE THERMIQUE

I-12-2-1. MODE ISOTHERME

Le mode isotherme consiste à maintenir la température de l'échantillon constante dans l'enceinte à l'aide d'un four régulé [51].

I-12-2-2. MODE ADIABATIQUE

Le mode adiabatique signifie qu'il n'y a pas d'échanges de chaleur avec l'extérieur, cela revient à dire dans le cas des réacteurs adiabatiques, qu'il n'y a pas de pertes de chaleur vers l'extérieur soit que Q_{loss} est nul.

$$\Phi = \Phi = \frac{\text{Capacité calorifique de l'échantillon} + \text{Capacité calorifique de la cellule de mesure}}{\text{Capacité calorifique de l'échantillon}} \quad (34)$$

Les conditions adiabatiques sont remplies lorsque $\Phi = 1$. [3]

I-12-2-3. MODE PSEUDO-ADIABATIQUE

Le mode pseudo-adiabatique utilise une technique permettant de maintenir la température de l'environnement constante. Avec cette technique, la chaleur dégagée par l'échantillon est utilisée pour augmenter sa propre température ainsi que pour augmenter la température de la cellule de test. L'inertie thermique de l'expérience se caractérise par le facteur Phi (Φ).

Dans les conditions expérimentales, $\Phi > 1$.

Dans le cas où un transfert de chaleur a lieu de l'extérieur vers l'échantillon alors $\Phi < 1$ [35].

I-12-2-4. MODE ISOPERIBOLIQUE

Le mode isopéribolique est un mode de mesure où la température de l'environnement de la cellule d'essai est maintenue constante [32].

I-13. CONCLUSION

Les différentes causes et conséquences du à la perte de contrôle de la température se traduisent généralement par l'initiation d'un emballement thermique ou dans les pires des cas à une explosion thermique. Afin d'éviter ces accidents industriels majeurs ou mineurs, susceptible de causer des dommages importants aux installations ou la perte majeur d'exploitation et un impact sur l'environnement.

En vue de prédire et d'éliminer ce phénomène chimique et l'établissement d'après coup les systèmes de sécurité adaptés, passe par la maîtrise de la température dans les installations, chose qui est gouvernée par le bilan de chaleur qui vise à équilibré la puissance thermique de la réaction à la puissance éliminée.

Ensuite la mise en œuvre des événements de sécurité nécessaire à la dépressurisation des enceintes, puis la connaissance antérieurs des paramètres thermodynamiques et cinétiques nécessaire au bon déroulement de la réaction.

Mais avant la mise en place d'événements de sécurité nécessaire à l'instauration des systèmes de sécurité primordiale pour la protection des installations, une étude calorimétrique et obligatoire pour l'obtention de valeurs précises pour quantifier la chaleur produite de celle perdue par le système et par la suite le dimensionnement des événements de sécurité.

La température “ *ONSET* ” est nécessaire lorsque la sûreté d'un procédé (limites de fonctionnement) est établie sur la base de la valeur de la température de début de décomposition.

La quantité de chaleur, la production de gaz et la pression maximale pouvant être développées lors d'une réaction de décomposition permettent la caractérisation des conséquences d'un emballement thermique à partir desquels seront établis des systèmes de sécurité adaptés.

La difficulté associée à la mesure de la quantité de chaleur de la réaction d'emballement est liée à la difficulté de quantifier la part correspondant à la chaleur produite de celle perdue par le système.

Une étude calorimétrique précise s'impose donc dans tous les cas. Certaines indications quant à la quantité de chaleur et la production de gaz d'une décomposition thermique peuvent être obtenues à partir des résultats des tests de screening.

Ces méthodes ne donnent que des valeurs approximatives. L'utilisation d'un calorimètre pseudo-adiabatique demeure la seule façon pour obtenir des valeurs précises.

Il existe différents types de calorimètres qui utilisent un système de compensation de pression ainsi qu'une cellule de test fine avec une faible masse thermique. Ce système a été notamment développé pour le dimensionnement des événements.

CHAPITRE II
DIFFERENTS TYPES DE REACTEURS

II-1. INTRODUCTION

Les réacteurs chimiques sont des appareillages permettant de réaliser une réaction chimique ou biochimique, qui consiste en la transformation des espèces moléculaires en d'autres espèces moléculaires, et cette appellation est limitée aux cas où la transformation est effectuée dans le but de produire une ou plusieurs espèces chimiques déterminées ou d'éliminer d'un mélange un ou plusieurs composés. Leur rôle prépondérant est à la hauteur des besoins énergétiques nécessaires pour permettre aux réactions d'avoir effectivement lieu et de manière efficace.

Les réacteurs chimiques occupent une place centrale dans les entreprises du secteur de la chimie, et des sciences de la vie ; et constitue le cœur des unités de fabrications chimiques et sont présents dans les raffineries ou les complexes métallurgiques que dans les usines chimiques ou para-chimiques. Dans les industries, le réacteur est généralement entouré d'appareillages, placés en amont et en aval, permettant les traitements physiques des matières premières et des produits de la réaction.

Les réacteurs chimiques présents dans les industries peuvent être de toutes tailles et de toutes formes. En effet, on rencontre ainsi des fours, des chaudières, des bacs, des colonnes, des ballons, des mélangeurs, des fours tournants, des hauts-fourneaux ou de simples tubes, et en se référant aux caractéristiques principales d'une réaction chimique, on peut classer les réacteurs chimiques selon la cinétique de la réaction et son mode de fonctionnement (continu, discontinu ou semi-continu), de sa thermodynamique, de la conversion des réactifs et de la formation de produits secondaires et de son régime thermique (isotherme, adiabatique, ou poly-tropique¹), et finalement du milieu (homogène ou hétérogène) dans lequel évolue la matière.

Donc pour atteindre le but est de réacteur qui est de conduire à la transformation voulue, avec le meilleur degré de conversion, en favorisant les échanges de matières et d'énergies pour obtenir la transformation, tout en optimisant les conditions techniques, économiques et sécuritaires. Il est indispensable de concevoir un réacteur performant et efficace en même temps ; chose qui dans la pratique industrielle est presque rare, car les réacteurs se comportent rarement comme des réacteurs idéaux. C'est pour cela qu'on a recours aux réacteurs idéaux, qui sont des modèles références développés pour servir de base au dimensionnement, la modélisation et à la conception des réacteurs industriels réels, qui sont des appareils réellement utilisés dans l'industrie chimique conçu d'après les réacteurs précédents.

Soit en chimie, un **réacteur** est une enceinte ou récipient apte à la réalisation et l'optimisation de réactions chimiques et généralement de procédés de transformation de la matière (génie des procédés). Le but recherché dans un réacteur est l'homogénéité de la masse réactionnelle du point de vue de la température et du mélange des réactifs.

Par exemples :

- Cuve : Réacteur ouvert à l'atmosphère permettant de faire une transformation chimique,
- Bioréacteur : Réacteur permettant de faire une transformation biologique. Dans le cas d'une fermentation, on utilise aussi le terme de fermenteur.

¹- **Polytropique** : une modification de l'état thermodynamique d'un système avec un échange thermique partiel entre ce dernier et son environnement. Un état polytropique se classe donc entre le cas isotherme et le cas adiabatique.

- Grignard : Réacteur permettant de travailler sous légère pression ou dépression,
- Autoclave : Réacteur permettant de travailler sous forte pression.

En fonction des limitations imposées par la sécurité, la thermodynamique ou la cinétique, l'ingénieur-chimiste est chargé de dimensionner le réacteur afin d'optimiser la performance du procédé. Comme il n'est pas possible d'obtenir une conversion de 100% des réactifs, un bon dimensionnement permet de réduire les coûts de séparation et de réduire la quantité de déchets.

Dans les procédés continus, le réacteur est en général construit sur mesure, en fonction des spécificités de la réaction. Dans les procédés batch, on utilise des réacteurs polyvalents normés.

Les réacteurs sont construits en acier inoxydable (le plus courant), en émail (pour des réactions avec des acides ou autres produits corrosifs), voire en titane ou en hastelloy pour des réactions particulièrement corrosives.

La structure générale des réacteurs est une cuve avec un système de contrôle de température. Il existe différentes configurations pour le contrôle de température : Un manteau situé tout autour de la cuve où circule le fluide caloporteur, le demi-tube soudé autour de la cuve où circule de manière forcée le fluide caloporteur, l'échangeur de chaleur interne (serpentin placé dans la cuve et l'échangeur de chaleur externe (le mélange réactionnel de la cuve est pompé à l'extérieur de la cuve, passe dans un échangeur de chaleur, puis est renvoyé dans la cuve).

II-2. REACTEURS IDEAUX

II-2-1. INTRODUCTION

L'un des principaux objectifs de l'ingénierie des réactions chimiques est de quantifier la relation entre le taux de production, la taille du réacteur, la cinétique de réaction et les conditions de fonctionnement sélectionnées. Cela nécessite un modèle mathématique du système, qui à son tour repose sur l'application des lois de conservation à un volume de contrôle bien défini du système de réaction et sur l'utilisation d'expressions constitutives appropriées pour les vitesses de réaction. Ces les réacteurs idéaux qui permettent d'illustrer ce concept utile pour quantifier les performances en fonction de sa taille et des conditions de fonctionnement sélectionnées.

Car en pratique, les conditions dans un réacteur sont généralement très différentes des exigences idéales utilisées dans la définition des vitesses de réaction. Normalement, un réacteur n'est pas un système fermé avec une température, une pression et une composition uniformes. Ces conditions idéales peuvent rarement, voire jamais, être remplies même dans des réacteurs expérimentaux conçus pour la mesure des taux de réaction. En fait, les vitesses de réaction ne peuvent pas être mesurées directement dans un système fermé. Dans un système fermé, la composition du système varie avec le temps et le taux est ensuite déduit ou calculé à partir de ces mesures.

Afin de pouvoir concevoir un réacteur réel performant de qualité capable de conduire à la transformation chimique voulue tout en permettant l'homogénéisation aussi parfaite que possible de la masse réactionnelle et d'être capable de prédire son comportement par la suite, il est nécessaire d'avoir recours aux réacteurs idéaux.

Les réacteurs idéaux sont des modèles références développés pour servir de base au dimensionnement, la modélisation et à la conception des réacteurs industriels réels, car dans la

pratique industrielle, les réacteurs se comportent rarement comme prévu et s'écartent dans leur comportement.

Les réacteurs idéaux sont un concept théorique (simulation) analysé et examiné à la place du réacteur réel voulu concevoir, car contrairement aux réacteurs réel, qui bien souvent se comportent rarement comme prévue, les réacteurs idéaux servent d'analogie abstraits de réacteurs efficaces vue qu'ils sont planifiés et conçus par des ingénieurs. La forme, la fonction et les caractéristiques des réacteurs (appareils, constructions) sont définis mathématiquement de telle sorte que les processus de transport et de mélange sont faciles à modéliser ; cela permet de prédire avec précision les performances attendues par le réacteur réel voulu concevoir.

Plusieurs questions peuvent être posées au sujet du fonctionnement des réacteurs et peuvent être utilisées pour former la base de la classification et de la définition des conditions idéales qui sont souhaitables pour les mesures appropriées des vitesses de réaction. Tel qu'à savoir si le système échange des masses ou de la chaleur avec son environnement, si le temps passé dans le réacteur par chaque élément volumique de fluide est le même. Les réacteurs idéaux se divisent en trois grandes classes : [52]

- Réacteurs "batch", parfaitement agités fermés (ou discontinus) dans lesquels les réactifs sont introduits en début de l'opération et les produits recueillis à la fin de la transformation
- Réacteurs parfaitement agités ouverts (ou continus) dans lesquels les réactifs sont introduits en continu et les produits sortent en continu ;
- Réacteurs en écoulement piston dans lesquels le mélange réactionnel progresse dans les réacteurs par tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière (diffusion axiale négligeable), à la manière d'un piston dans un cylindre.

Un réacteur hybride existe encore, le réacteur semi-fermé ou "Fed-batch", qui se situent entre le réacteur fermé et le réacteur ouvert. Ces réacteurs sont appelés aussi réacteurs idéaux, car ils servent de modèle de base pour le design de procédés chimiques. Ils sont définis par un certain nombre d'hypothèses qui facilitent la modélisation du procédé.

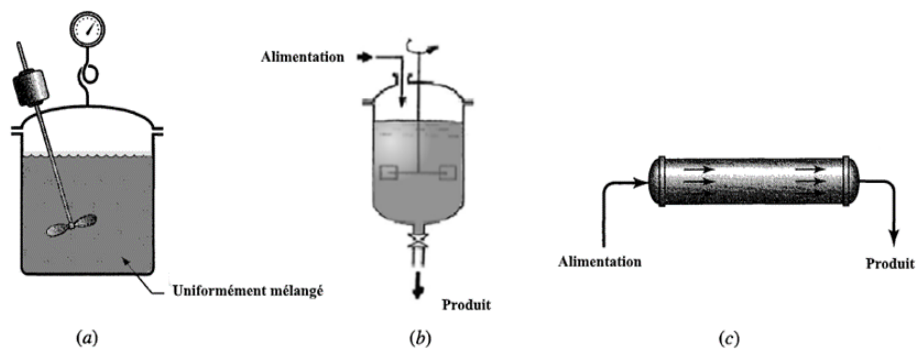


Figure II.1 : Les trois types de réacteurs idéaux : a) réacteur discontinu ou BR; (b) réacteur à parfaitement agité; et (c) réacteur à écoulement piston.

Tableau II.1 : Classification des réacteurs chimiques

CRITERE	TYPE DE REACTEUR	EXEMPLES INDUSTRIELS
Circulation du mélange réactionnel	Réacteur <i>fermé</i> (pas d'échange de matière avec l'extérieur)	Polymérisations en discontinu, chimie fine
	Réacteur <i>semi-fermé</i> (une partie de la charge est ajoutée ou extraite en cours d'opération)	Chlorations organiques de produits en faible tonnage chimie de spécialité. Formulations.
	Réacteur <i>ouvert</i> (la charge circule dans le réacteur)	Synthèses et traitements des intermédiaires pétrochimiques de gros tonnage
Évolution dans le temps	Fonctionnement <i>en régime transitoire</i>	Opérations discontinues Démarrage des réacteurs continus
	Fonctionnement <i>en régime permanent</i>	Marche continue des réacteurs <i>ouverts</i>
Degré de mélange des substances en réaction (cas extrêmes)	Réacteur <i>parfaitement agité</i> (composition uniforme, mélange parfait)	Sulfonations, nitrations, polymérisations
	Réacteur <i>en écoulement piston</i> (progression de la charge en bloc sans mélange entre tranches successives)	Réacteurs catalytiques tubulaires à lit fixe Réacteurs tubulaires homogènes en régime turbulent
Mise au contact des phases	à cocourant	Hydrodésulfuration catalytique
	à contre-courant	Absorption réactive d'un gaz dans un réacteur à ruissellement, dépollution
	à courants croisés	Combustion du charbon sur sole à bande transporteuse

II-2-2. BILAN DES REACTEURS IDEAUX

Le bilan des réacteurs idéaux est conçu de la manière suivante :

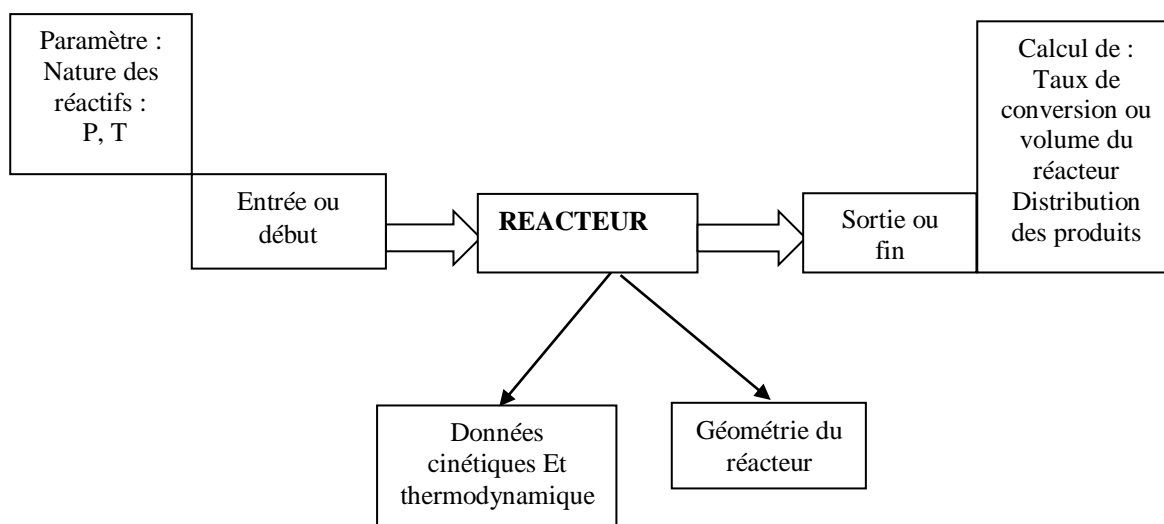


Figure II.2 : Conception du bilan des réacteurs idéaux

Les réacteurs sont classés selon plusieurs critères :

Tableau II.2 : Classement des réacteurs selon les critères

CRITERES	CARACTERISTIQUES
Circulation du mélange réactionnel	Discontinu (ou fermé) Semi-continu (ou semi fermé) Continu (ou ouvert)
Evolution dans le temps	Régime transitoire (opération discontinue ou démarrage ou arrêt) Régime permanent (marche continue des réacteurs ouverts)
Degré de mélange	Réacteur parfaitement mélangé (RPM) (concentrations et température uniformes) (Réacteur piston (RP) (progression de la charge sans mélange)

La représentation schématique (symboles) des différents types de réacteurs est :

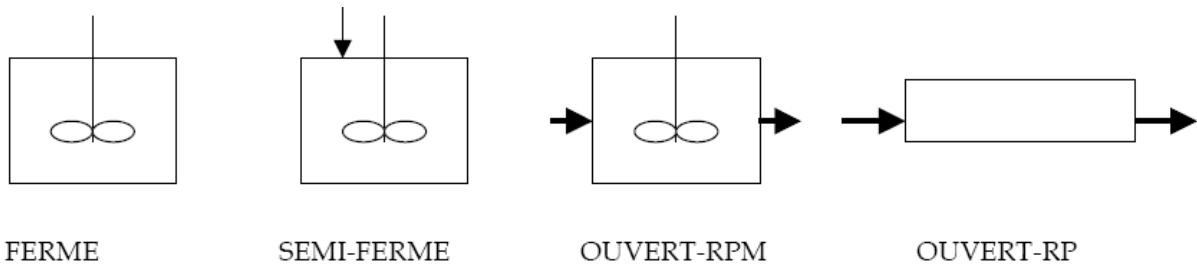


Figure II.3 : Représentation schématique des différents types de réacteurs

Le bilan des réacteurs idéaux permet l'écriture des équations qui relient les flux de matière entrant et sortant du réacteur, la composition du mélange réactionnel, les débits de transformation chimique dans le réacteur.

Comme il permet le calcul de l'avancement des réactions au sein même du réacteur, tout cela joint aux équations du bilan énergétique et aux conditions physiques telles que la température et la pression.

$$QC_0 + v_i r V_R = QC + V_R \frac{dC_i}{dt} \quad (II.1)$$

Avec :

$$F_{ie} = Q_e C_{ie},$$

$$\sum_i^n v_{ij} r_j = v_i r \quad \text{Si on considère une seule réaction,}$$

$$F_{is} = Q_s C_{is},$$

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = V_R \frac{dC_i}{dt} \quad \text{Si V est constant.}$$

On a recours aux réacteurs idéaux puisque ils sont dotés de configurations réactionnelles idéales et particulièrement simple, qui permettent d'approcher le fonctionnement industriels et la

compression de l'influence des paramètres critiques pour le fonctionnement des réacteurs réel voulue concevoir, et où les conditions hydrodynamiques et physique sont idéalisées et bien déterminées (écoulement piston, cuve parfaitement agitées ...).

La formulation générale du bilan de matière sur un volume de réacteur considère qu'un élément de volume réactionnel V_R siège d'une réaction chimique, pouvant échanger de la matière avec le milieu extérieur (flux entrant/sortant), la conservation de la matière exige la relation suivante : [53]

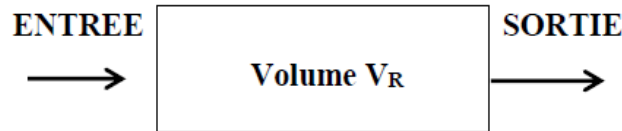


Figure II.4 : La formulation bilan de matière sur un volume du réacteur

Où :

$$\text{Débit Entrant dans } V_R + \text{Débit de production par la réaction} = \text{Débit Sortant dans } V_R + \text{Accumulation dans le temps} \quad (\text{II.2})$$

$$F_{ie} + \sum_i^N v_{ij} r_j V_R = F_{is} + \frac{dn_i}{dt} \quad (j = 1, \dots, N)$$

Avec :

- * / F_{ie} : Flux de l'élément i à l'entrée du réacteur (en mole.s⁻¹),
- * / F_{is} : Flux de l'élément i à la sortie du réacteur (en mole.s⁻¹),
- * / V_R : Volume du réacteur (en m³),
- * / r_j : vitesse de la réaction j par rapport au volume V_R (en mole.s⁻¹.m⁻³),
- * / v_{ij} : Coefficient stœchiométrique (< 0 pour les réactifs et > 0 pour les produits) du constituant

Soit une concentration à l'entrée $C_e = C_0$ et une concentration à la sortie $C_s = C$.

L'expression du bilan de matière pour un réacteur isotherme à débit constant ($Q_e = Q_s = Q$) sera égale à :

Chaque terme est un flux de matière (mole/s). Les termes de production et d'accumulation peuvent être positifs ou négatifs.

L'application de l'équation (II.1) du bilan de matière aux différents types de réacteurs dans diverses configurations idéales :

- Le réacteur fermé uniforme ;
- Le réacteur semi-fermé uniforme ;
- Le réacteur ouvert uniforme ;

II-3. REACTEUR DISCONTINU (FERME)

II-3-1. INTRODUCTION

Les réacteurs discontinu ou communément appelé « **Batch Reactor** » sont qualifiés système fermes, car ils ne possèdent ni entrée (non alimenté), ni sortie (pas de soutirage), l'introduction des réactifs se passe en une seule fois, et le système durant l'évolution n'échange pas de matière avec l'extérieur.

Le type de ces réacteurs est les plus enclins à être envisager pour réaliser une transformation chimique surtout pour les opérations jugées délicates. Après la mise en conditions de la température et la pression au début de l'opération les réactifs sont introduits dans le récipient qui le compose, et le déroulement de la réaction se déroule jusqu'à la transformation désiré.

Les réacteurs discontinu sont faciles d'installation et polyvalents, et permettent des réactions de variations des conditions opératoires surtout le changement de température, mais en contrepartie ce type de réacteur au début de la réaction travaille à des concentrations élevées de réactifs ; ce qui engendre des problèmes de sécurité, comme il nécessite une pause entre chaque opération ce qui nuit la performance. [54]

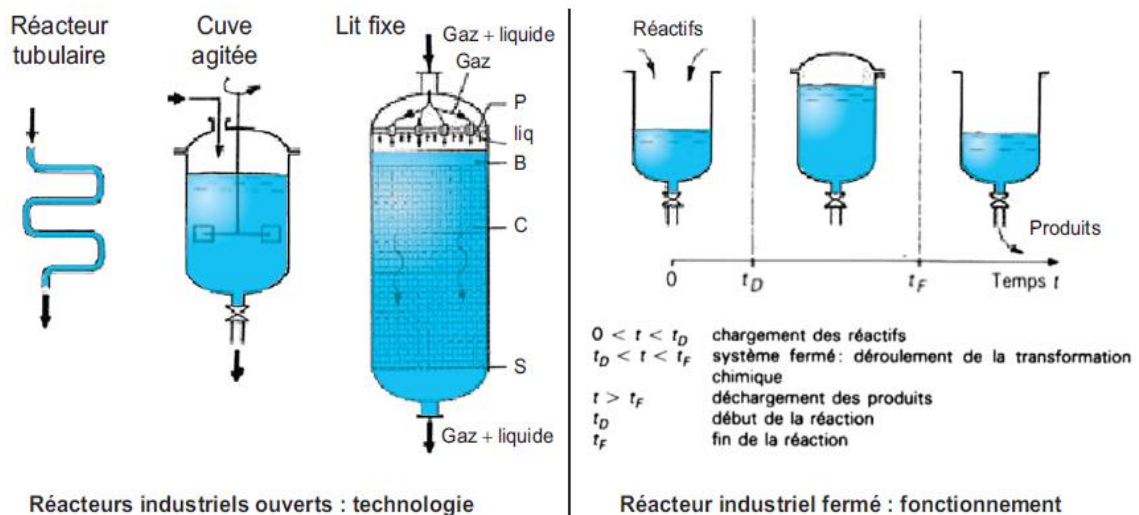


Figure II.5 : Fonctionnement d'un réacteur discontinu ou en Batch

Les hypothèses liées au modèle du réacteur discontinu "batch" sont les suivantes :

- Mélange homogène au niveau moléculaire
- Température homogène du milieu
- Volume constant (débit d'entrée = débit de sortie = 0)

Il satisfait au bilan suivant :

$$SOURCE + PUIITS = ACCUMULATION$$

Un tel bilan est dit transitoire, c'est à dire que les concentrations des composants du milieu changent avec le temps. La température peut rester constante (réacteur isotherme) ou non.

Mathématiquement cela donne :

➤ **Bilan de matière :**

$$V \times \frac{dC_i}{dt} = R_i \times V \quad (\text{II.3})$$

▪ **Bilan d'énergie (3 possibilités) :**

*/**Première possibilité** : (Mode poly-tropique)

$$m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = U \cdot A (T_{\text{manteau}} - T_{\text{reacteur}}) + R \cdot -\Delta H_R \cdot V \quad (\text{II.4})$$

*/**Deuxième possibilité** : (Mode isotherme)

$$U \cdot A (T_{\text{manteau}} - T_{\text{reacteur}}) + R \cdot V - \Delta H_R \cdot V = 0 \quad (\text{II.5})$$

*/**Troisième possibilité** : (Mode adiabatique)

$$m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = R \cdot -\Delta H_R \cdot V \quad (\text{II.6})$$

Où:

*/m: Masse de système en kg ;

*/Cp: Chaleur spécifique du système en J/kg. °K ;

*/ $\frac{dT}{dt}$: Variation de la température en °K/s ;

*/U : Coefficient de transfert de chaleur en Wtt/m² ;

*/A : Surface d'échange de chaleur en m². °K ;

*/ T_{manteau} : Température de l'enveloppe (masse réactionnelle) ;

*/T_{reacteur} : Température du réacteur ;

*/R : Constante des gaz parfait ;

*/V : Volume de la masse réactionnelle ;

*/ΔH_R: Enthalpie de réaction.

• **Avantages** : Parmi les avantages de ce type de réacteur, on cite :

- Installation simple offrant une très grande polyvalence.
- Permet des réactions nécessitant des variations des conditions opératoires (notamment changement de la température).

• **Inconvénients** : Les principaux inconvénients sont :

- Travaille à des concentrations de réactifs élevées au début de la réaction (problème de sécurité, moins bonne conversion en cas d'inhibition par le substrat).
- Nécessite un temps mort entre chaque opération (vidange, nettoyage, remplissage) qui nuit à la performance.

II-3-2. REACTEUR BATCH

II-3-2-1. DEFINITION DU REACTEUR BATCH

Le réacteur batch est le terme générique pour un type de cuves de réacteur simple à utilisées lors des processus chimiques ou industriels. C'est un réacteur qui n'a ni entrée ni sortie Il se compose d'un réservoir où se produisent des réactions chimiques. Ces réservoirs ont également un agitateur et un système de chauffage ou de refroidissement interne. La taille des réservoirs varie d'un litre à 15 000 litres. Les liquides et les solides sont généralement chargés via des connexions dans le couvercle supérieur du réacteur. Les vapeurs et les gaz se déchargent également par des connexions en haut. Les liquides sont généralement évacués par le bas. IL sert uniquement d'approximation du fonctionnement réel du réacteur. En général, le modèle idéal de ce type de réacteur fournit une bonne représentation des opérations réelles lorsque le temps de mélange est court par rapport au temps de réaction. [41]



		BE12500 (1 unité)	BE6300 (2 unités)	Gain
Coeff de transfert de chaleur	[W/m²K]	476	483	1,5%
Surface de transfert	[m²]	25,3	33,2	31,2%
Ratio surface / volume	[m²/m³]	2,02	2,64	23,3%
Temps nécessaire par batch	[h]	2,44	1,87	23,4%
Investissement	[k€]	120	160	-33,3%

Figure II.6 : Données de certaines caractéristiques relatives à un réacteur Batch

Les Réacteurs « batch » sont utilisés dans de nombreux processus de fabrication, en particulier dans le domaine pharmaceutique et fin industries chimiques, et leurs grands intérêts réside dans leurs configurations idéales pour la détermination de la vitesse de réaction des relations constitutives. Pour cette dernière application, les réacteurs sont généralement des installations à l'échelle du laboratoire, souvent rien de plus qu'un bécher avec un agitateur. Comme il représente un modèle mathématique « idéalisés ». Le modèle est basé sur l'hypothèse qu'en raison d'une bonne agitation, les mêmes compositions d'espèces et la même température existent partout dans le fluide réactif. Par conséquent, à tout instant, les mêmes vitesses de réaction prévalent dans tout le volume du réacteur.

Pour résumé, le réacteur « batch » est défini comme étant un réacteur fermé, c'est-à-dire que durant la réaction il n'y aura ni apport ni soutirage de produit l'archétype de ce genre de réacteur est l'autoclave dans lequel on charge les produits de départ, puis on l'amène à la température de réaction et on le refroidit avant de la décharger par conséquent $dm_1/dt = 0$.

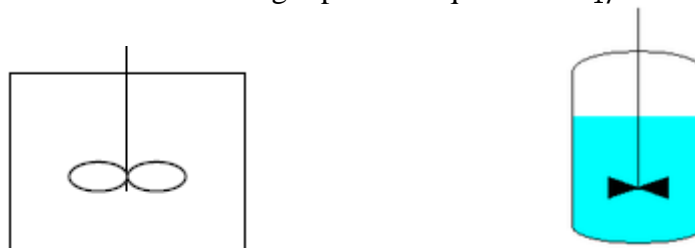


Figure II.7 : Représentation schématique de réacteur type « batch »

II-3-2-2. BILAN MATIERE DU REACTEUR

Dans le réacteur batch la loi de conservation de la matière t qui est t' appliquée au volume réactionnel V du réacteur et pour le constituant A_j s'écrit : [52]

$$\frac{dn_{jp}}{dt} = Fe_{jp} + V_1 R_{jp} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

- */ n_{jp} : le nombre de moles du constituant A_j dans le réacteur a l'instant t (mol)
- */ Fe_{jp} : le débit d'introduction du constituant j (mol.s^{-1})
- */ V_p : le volume du milieu réactionnel a l'instant t (m^3)
- */ R_{jp} : la vitesse de réaction du constituant j ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

Le débit de sortie d' A_j dans les réacteurs batch est nul, donc la relation du bilan de ce dernier s'écrit de cette manière :

II-3-2-3. BILAN THERMIQUE

$$\begin{aligned} \text{Echauffement du milieu réactionnel} &= \text{Chaleur générée par les réactions} + \text{Chaleur fournie par la coulée des réactifs} - \text{Chaleur évacuée par le fluide caloporteur} \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

Le contrôle thermique des synthèses chimiques mises en œuvre des réacteurs batch dans la pratique industriel est réalisé par action sur un liquide caloporteur¹ circulant dans la double enveloppe, dans les cas les plus fréquemment rencontrés tel que les systèmes mono fluide, la température réactionnelle est maintenue à sa valeur de consigne grâce à la régulation de la température du fluide. [55]

❖ TERME D'ACCUMULATION :

$$\dot{Q}_{AC} = m \cdot cp \cdot \frac{dT_1}{dt} \quad (\text{II.9})$$

Où :

- */ m : Masse de système en kg ;
- */ C_p : Chaleur spécifique du système en $\text{J/kg} \cdot ^\circ\text{K}$;
- */ $\frac{dT_1}{dt}$: Variation de la température en $^\circ\text{K/s}$.

❖ EQUATION AUX DIMENSIONS :

$$W = \text{kg} \cdot \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{K}} \cdot \frac{^\circ\text{K}}{\text{s}} \quad (\text{II.10})$$

❖ EN UNITES VOLUMIQUES :

$$\dot{Q}_{AC} : V \cdot \rho \cdot Cp \cdot \frac{dT_1}{dt} \quad (\text{II.11})$$

¹- **Liquide caloporteur** : (ou caloripporteur) est un fluide (gaz ou liquide) qui permet le transport de chaleur entre plusieurs sources de température.

$$W = m^3 \cdot \frac{kg}{m^3} \cdot \frac{J}{kg \cdot k} \cdot \frac{^\circ K}{s} \quad (\text{II.12})$$

❖ **EN TERMES DE PRODUCTION :**

Le terme de production est fonction du degré de conversion (sauf pour les réactions d'ordre zéro) et sera conséquent du temps :

$$\dot{Q}_{RX} = f(t) = r_1 \cdot (-\Delta H_R) \cdot V \quad (\text{II.13})$$

❖ **EN TERMES D'ÉCHANGE :**

$$\dot{Q}_{RX} = U \cdot A \cdot (T_i - T_e) \quad (\text{II.14})$$

$$W = \frac{w}{m} \cdot k \cdot m^2 \cdot k \quad (\text{II.15})$$

Soit : L'établissement du bilan thermique dans ce cas système en tenant compte des réactions chimique et du système de chauffage/refroidissement et de l'ajout des réactifs, tout en modélisation les échanges thermiques entre le fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe et le milieu réactionnel.

$$\frac{1}{U_{mfc}} + \frac{1}{h_{rpr}} + \frac{1}{\lambda_{pr}} + \frac{1}{h_{prfc}} \quad (\text{II.16})$$

Avec :

- */ $h_{r,pr}$: coefficient local d'échange thermique entre le milieu réactionnel et la paroi de la cuve du réacteur ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)
- */ $h_{pr,fc}$: coefficient local d'échange thermique entre la paroi du réacteur et le fluide circulant dans la double enveloppe ($J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)
- */ e : épaisseur de la paroi du réacteur (m)
- */ λ_{pr} : conductivité thermique de la paroi du réacteur ($J \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)

Et le calcul du coefficient global d'échange thermique entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur U_{mfc} , est t'écrit comme suite :

$$\frac{dT_m}{dt} + \frac{FC_{pc}(T_c - T_m) - U_{mfc} \cdot A_{mfc} \cdot (T_m - T_{fc}) - \sum_{i=1}^{nr} r_i V_r \Delta H_i}{m_m C_{pm}} \quad (\text{II.17})$$

Avec :

- */ U_{mfc} : coefficient global d'échange thermique entre le mélange réactionnel et le fluide caloporteur ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)
- */ A_{mfc} : aire d'échange thermique entre le mélange réactionnel et le fluide caloporteur (m^2)
- */ T_{fc} : température du fluide caloporteur considérée constante ($^\circ C$)
- */ T_m : température du mélange réactionnel ($^\circ C$)
- */ t : temps d'opération (s)
- */ F : débit massique d'alimentation ($kg \cdot s^{-1}$)
- */ C_{pc} : capacité thermique du mélange de réactif (s) coule ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
- */ T_c : température du mélange de réactif (s) coule ($^\circ C$)
- */ r_i : vitesse de la réaction i ($mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$)

- */ V_r : volume du mélange réactionnel (m³)
- */ ΔH_i : chaleur générée par la réaction i (J.mol⁻¹)
- */ m_m : masse du mélange réactionnel (kg)
- */ C_{p_m} : capacité thermique du mélange réactionnel (J.kg⁻¹.K⁻¹)
- */ n_r : nombre de réactions

Le modèle Utilise pour modéliser les échanges thermiques entre le mélange réactionnel et le fluide caloporteur s'écrit selon la relation suivante :

$$\text{Débit d'accumulation de } A_j = \text{Débit d'introduction de } A_j - \text{Débit de sortie de } A_j + \text{Débit de transformation de } A_j \quad (\text{II.18})$$

II-3-2-4. ASPECTS DE SECURITE

Dans le réacteur batch, tous les réactifs étant présents au début de la réaction, le seul contrôle extérieur possible est température. Ce réacteur ne pose pas de problème particulier pour les réactions très faiblement exothermiques. Pour les réactions plus fortement exothermiques seul le mode adiabatique, lorsque celui-ci est possible, permet un fonctionnement absolument sûr : Dans ce cas on s'affranchit délibérément du contrôle par le refroidissement.

Remarque : Le réacteur est parfaitement mélangé, en général en phase liquide : La concentration est uniforme dans ce type de réacteur.

Les Facteurs clés pour la conception sûre des réacteurs discontinus résident dans la détermination des données pertinentes pour la sûreté du réacteur et de l'installation en même temps.

II-3-2-4-1. DETERMINATION DES DONNEES PERTINENTES POUR LA SECURITE

Les données nécessaires à l'évaluation de la sécurité appartiennent à deux catégories :

- Des données cinétiques permettant d'évaluer les problèmes de stabilité dynamique,
- Des données thermochimiques¹, permettant l'évaluation des risques thermiques en général.

Les données thermochimiques peuvent être déterminées par des méthodes calorimétriques. Si aucune agitation n'est requise pour la réaction, le **DSC** et la calorimétrie Calvet² peuvent fournir les données requises (figure II.4). Dans l'exemple donné, un réactif est ajouté en une seule fois au premier, qui a été initialement chargé dans la cellule calorimétrique. Ainsi, la réaction est exécutée comme une réaction discontinue en mode isotherme. Ce type d'expérience est très efficace dans le sens où seule une petite quantité d'échantillon est requise (<1 g) et, dans une expérience, les énergies de la réaction souhaitée ainsi que la réaction secondaire peuvent être déterminées. En raison de la constante de temps relativement élevée du calorimètre, le taux de dégagement de chaleur mesuré nécessite une dé-convolution pour pouvoir être utilisé à grande échelle. [10]

¹- **Des données thermochimiques** : Ce sont les données relatives aux échanges d'énergie dans les milieux réactionnels.

²- **Calorimétrie Calvet** : C'est un appareil destiné à mesurer les échanges de chaleur.

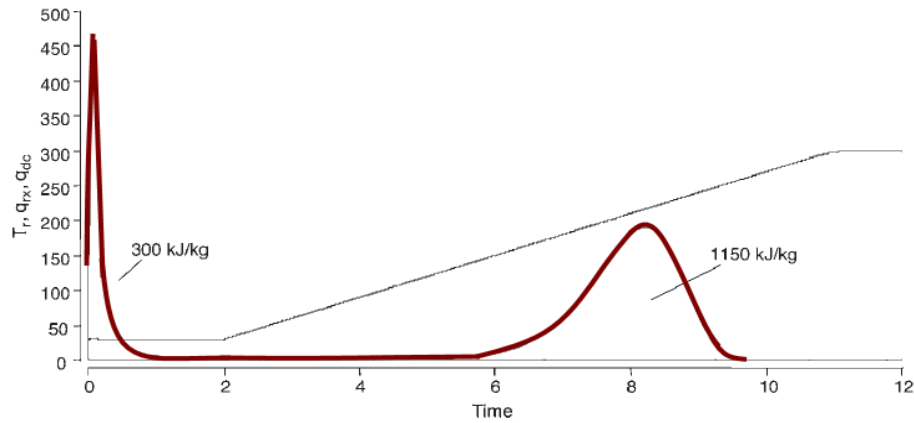


Figure II.8 : Détermination des données thermiques pour l'exemple de réaction d'addition à 30 ° C dans un calorimètre Calvet et suivie d'un balayage de température à 0,5 K min⁻¹ à 300 ° C, afin de déterminer la chaleur de décomposition.

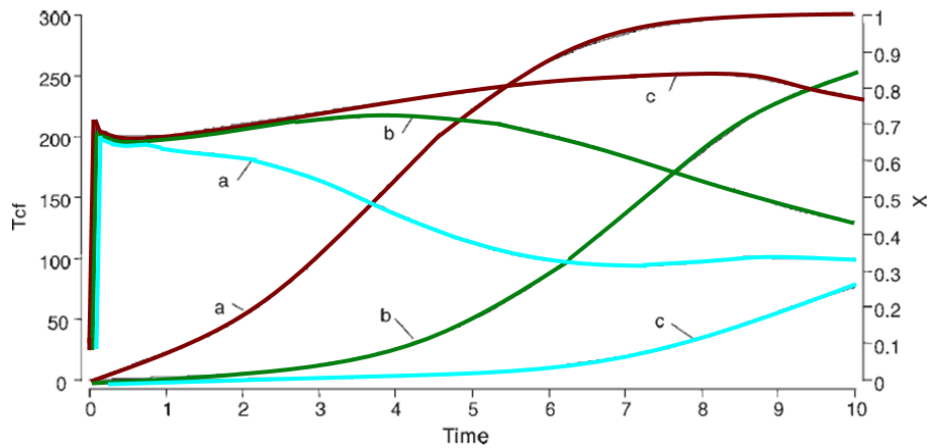


Figure II.9 : Exemple de réaction de substitution effectuée dans un calorimètre à réaction en mode température contrôlée, décrit à la figure II.8. L'échelle de gauche représente le taux de dégagement de chaleur ($W kg^{-1}$) et les températures ($^{\circ}C$). L'échelle de droite représente la conversion. Les évaluations des données de sécurité sont la chaleur de réaction, la capacité thermique spécifique, la conversion et le T_{cf} en fonction du temps.

Une réaction discontinue peut également être analysée dans un calorimètre à réaction, le programme de température étant le même que pour le processus industriel. La figure II.5 montre l'exemple de réaction de substitution commençant à 30 ° C et étant chauffé à 100 ° C à 10 ° C h⁻¹. Le point temporel du **MTSR** ne doit pas être au début de la réaction, mais déterminé par l'équilibre entre la vitesse de réaction et la vitesse de chauffage. Pour illustrer cela, trois réactions qui diffèrent par leur vitesse de réaction sont comparées dans la figure II.6. Pour une réaction lente, la conversion reste faible, même à des températures relativement élevées, conduisant à une forte accumulation et par conséquent à une T_{cf} élevée, comme pour les courbes (b) et (c). À partir de ces données, un scénario peut être construit.

II-3-2-4-2. REGLES POUR LE FONCTIONNEMENT SUR DES REACTEURS DISCONTINUS

Le comportement thermique d'un réacteur discontinu dépend fortement de la réaction énergie. L'augmentation de température adiabatique dépend de la concentration des réactifs. Par conséquent, la charge (c'est-à-dire la quantité de réactifs chargés) doit être strictement respectée. La qualité des réactifs doit également être strictement contrôlée, car les impuretés peuvent catalyser des réactions secondaires entraînant une augmentation de la libération de chaleur avec des conséquences éventuellement dramatiques.

L'évolution de la température doit être strictement contrôlée, ainsi le choix des températures clés comme les températures initiales et finales, et la température de l'enveloppe et le taux de chauffage le cas échéant, sont essentiels. Toute surchauffe doit être évitée pendant la phase de préchauffage pour atteindre la température de départ. L'augmentation de température ne doit pas être trop rapide, afin d'éviter les contraintes mécaniques de la construction du réacteur Matériel. Le réacteur doit être conçu pour la pression finale atteinte par la masse réactionnelle, surtout si le point d'ébullition des matières volatiles est atteint au cours de la réaction. En cas de formation de produits gazeux, le réacteur doit être conçu pour résister à la pression totale (système fermé) ou le système de ventilation / lavage doit être conçu pour faire face au taux de rejet de gaz maximal. [56]

La masse réactionnelle doit être thermiquement stable dans la plage de températures du procédé, c'est-à-dire qu'aucune réaction exothermique secondaire ne doit avoir lieu dans la plage de températures où le réacteur fonctionne. De plus, la masse réactionnelle doit être stable dans la plage de température entre T_r et $MTSR$. Le $MTSR$ peut être calculé grâce aux équations suivantes :

$$MTSR = [T_{cf}]_{max} \quad (II.19)$$

Et l'équation :

$$T_{cf} = T_p + X_{ac} \cdot \Delta T_d \quad (II.20)$$

Donc en fonction du mode d'initiation.

Pour les réactions déclenchées par catalyse, la température initiale à prendre en compte est la température du réacteur au moment de l'ajout du catalyseur. L'accumulation est de 1 à cet instant, Et Pour les réactions initiées thermiquement, T_{cf} est fonction du temps. Son évolution peut être déterminée expérimentalement en mesurant la conversion thermique en fonction du temps, tandis que la réaction se déroule dans des conditions normales de fonctionnement. Ces expériences peuvent être réalisées avec du **DSC** ou, de préférence avec un calorimètre de réaction. Les courbes T_{cf} peuvent être obtenues dans l'évaluation du thermo-gramme en utilisant l'équation (II.8). Son maximum ($MTSR$) peut être recherché à partir de la courbe T_{cf} . Si la stabilité thermique n'est pas suffisante au $MTSR$, des mesures d'urgence doivent être prises pour éviter un emballement. [41]

Ainsi, les règles d'or suivantes pour une réaction par lots sûre peuvent être formulées :

- Charge : garantir les quantités et la qualité des réactifs.
- Contrôle de la température : maintenez strictement les taux de chauffage définis et évitez les températures élevées inutiles du système de chauffage.
- Prévoir des mesures d'urgence.

II-4. REACTEUR SEMI-CONTINU

II-4-1. INTRODUCTION

Le réacteur semi-discontinu est utilisé pour les opérations à petite échelle, pour tester de nouveaux processus dans l'ingénierie de développement de processus, pour la fabrication de produits coûteux, pour les processus qui sont difficiles à convertir en fonctionnement continu et pour les processus qui nécessitent un contrôle strict des paramètres de fonctionnement et la minimisation des réactions secondaires indésirables au moyen d'une manipulation de la concentration des réactifs. Ainsi, il est utilisé pour effectuer des réactions impliquant des explosifs et similaires. Il est également utilisé lors de la réalisation de réactions poly-phasiques¹, telles que le bullage continu d'un réactif gazeux dans un milieu liquide. [54]

Le réacteur semi-continu est intrinsèquement instable et il existe deux types de base d'opérations, Dans la première, un réactif (**A**) est lentement ajouté à un réacteur contenant un autre réactif (**B**), chargé avant le début de la réaction. Plusieurs tactiques d'ajout du réactif (**A**) peuvent être appliquées, ainsi que différentes configurations, il peut être ajouté en continu à une vitesse constante au fur et à mesure de la réaction, ou alimenté selon une séquence de vitesse variable en fonction du temps. Cette approche est utilisée lorsque les réactions secondaires indésirables doivent être évitées ou lorsque les réactions impliquées sont hautement exothermiques. Dans certaines réactions, le réactif (**A**) est un gaz qui est continuellement bouillonné dans le liquide (**B**), comme dans les cas de réactions impliquant l'ammonolyse², la chloration et l'hydrolyse. [57]

La deuxième base, les réactifs (**A**) et (**B**) sont chargés simultanément et l'un des produits est retiré en continu afin de déplacer l'équilibre et d'atteindre ainsi des conversions plus élevées. Des concentrations plus élevées sont également obtenues de cette manière, avec une réduction correspondante des coûts de purification, une augmentation de la vitesse de réaction et des temps de réaction réduits.



Figure II.10 : Représentation d'un réacteur semi-continu

Soit le réacteur semi-continu (Fed-batch en anglais) est très semblable au réacteur discontinu. Le principal changement provient du fait que le volume change durant la réaction. Les principales hypothèses du modèle sont ainsi :

- Mélange homogène au niveau moléculaire

¹- **Polyphasique** : C'est une réaction formé de plusieurs phases.

²- **Ammonolyse** : Réaction chimique de l'ammonium

- Température homogène du milieu

Il satisfait au bilan suivant:

$$ACCUMULATION = ENTREE + SOURCE + PUIITS$$

➤ **Bilan de matière**

$$V \cdot \frac{dC_i}{dt} = R_i \cdot V + \dot{V} \cdot C_{i,entree} \quad (\text{II.16})$$

▪ **Bilan d'énergie (3 possibilités)**

**/Première possibilité : (Mode poly-tropique)*

$$m \cdot Cp \cdot \frac{dT}{dt} = UA \cdot (T_{manteau} - T_{reacteur}) \quad (\text{II.17})$$

**/Deuxième possibilité : (Mode isotherme)*

$$U A \cdot (T_{manteau} - T_{reacteur}) + R \cdot -\Delta r H \cdot V + \rho \cdot Cp \cdot \dot{V} \cdot (T_{manteau} - T_{reacteur}) = 0 \quad (\text{II.18})$$

**/Troisième possibilité : (Mode adiabatique)*

$$m \cdot Cp \cdot \frac{dT}{dt} = R \cdot -\Delta r H \cdot V + \rho \cdot Cp \cdot \dot{V} \cdot (T_{entree} - T_{reacteur}) \quad (\text{II.19})$$

▪ **Bilan de volume**

$$\frac{dV}{dt} = \dot{V} \quad (\text{II.20})$$

• **Avantage :**

Parmi les avantages de ce type de réacteur, on peut citer :

- Permet un contrôle de la concentration (meilleure sécurité).
- Permet des réactions nécessitant des variations des conditions opératoires (notamment changement de la concentration des réactifs).
- Meilleure conversion en cas d'inhibition par le substrat.
- Permet d'atteindre de très hautes densités cellulaires en biotechnologie.

• **Inconvénients :**

Les principaux inconvénients sont :

- La nécessite un excellent contrôle du flux d'entrée (danger d'accumulation des réactifs).
- La nécessite un temps mort entre chaque opération (vidange, nettoyage, remplissage) qui nuit à la performance.

II-4-2. REACTEUR SEMI - BATCH

II-4-2-1.DEFINITION

Les réacteurs semi-continus sont une variante d'un réacteur discontinu, ils fonctionnent un peu comme les réacteurs discontinus dans la mesure où ils ont lieu dans un seul réservoir agité avec un équipement similaire. Cependant, ils sont modifiés pour permettre l'addition de réactif et / ou l'élimination du produit à temps.

Un réacteur semi-discontinu, cependant, permet le remplissage partiel des réactifs avec la possibilité d'en ajouter plus au fil du temps. L'agitation dans ce type de réacteur est très efficace, ce qui permet aux réacteurs semi-continus d'assumer une composition et une température uniformes tout au long. [53]

L'utilisation des réacteurs semi-continus comporte essentiellement deux avantages :

- Pour les réactions exothermiques, l'addition contrôle le taux de production de chaleur et ajuste donc la vitesse de réaction à la capacité de refroidissement du réacteur.
- Pour les réactions multiples, l'ajout progressif d'un des réactifs maintient sa concentration à un faible niveau et réduit donc le taux d'une réaction secondaire par rapport à la réaction principale.

Ces deux facteurs signifient que le réacteur semi-continu est un type de réacteur couramment utilisé dans les industries chimiques et pharmaceutiques. Il conserve les avantages de flexibilité et polyvalence du réacteur discontinu et compense ses faiblesses, le contrôle de l'évolution de la réaction par l'addition d'au moins un des réactifs.

Dans ce type de réacteur très employé dans l'industrie chimique des spécialités, un des réactifs est présent dans le réacteur en début de réaction, le deuxième étant ajouté au fur et à mesure de l'avancement de la réaction ; le but étant de contrôler la vitesse de réaction par l'addition progressive d'un réactif, il importera d'en bien ajuster la vitesse d'addition pour que ce dernier soit consommé immédiatement et ne s'accumule pas dans le réacteur. Si l'accumulation devenait importante, on se rapprocherait du réacteur batch. Donc la masse réactionnelle continue dans le d'échange sera également variable.

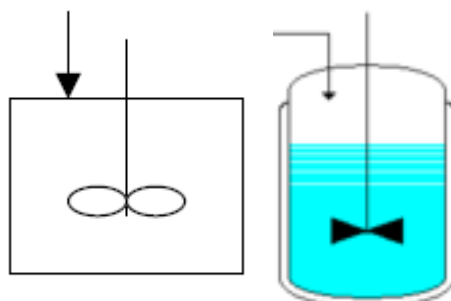
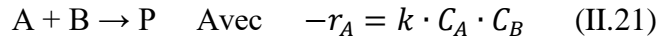


Figure II.11: Représentation schématique de réacteur type « semi-batch »

II-4-2-2. BILAN MATIERE DU REACTEUR

Dans un réacteur semi-continu refroidi indirectement, le composant (**B**) est présent dès le début et le deuxième composant (**A**) est ajouté à une vitesse d'alimentation constante jusqu'à ce qu'un rapport stœchiométrique¹ souhaité ait été atteint. Les composants (**A**) et (**B**) sont purs ou dilués avec des solvants inertes.



Par convention dans ce chapitre, le réactif (**A**) sera initialement chargé dans le réacteur, tandis que (**B**) sera ajouté avec un débit molaire constant F_B pendant le temps d'alimentation t_{fd} . La variation de la concentration des différentes espèces présentes dans le réacteur résulte à la fois de la réaction et de la variation du volume du mélange réactionnel due à la charge, à débit constant, le volume varie en fonction linéaire du temps. [10]

$$V = V_0 + \dot{v}_0 t = V_0(1 + \varepsilon t) \quad (\text{II.21})$$

Où ε est le facteur d'expansion en volume défini comme :

$$\varepsilon = \frac{V_f - V_0}{V_0} \quad (\text{II.22})$$

L'équilibre de la mole (**A**) peut s'écrire de cette manière :

$$\frac{-dN_A}{dt} = -r_A V = k \frac{N_A N_B}{V} = k \frac{N_A N_B}{V_0 + \dot{v}_0 t} \quad (\text{II.23})$$

Et l'équilibre de la mole (**B**) s'écrit de cette manière :

$$\frac{-dN_B}{dt} = -r_A V + F_B \quad (\text{II.24})$$

Les équations (**II.13**) et (**II.14**) forment un système d'équations différentielles pour lesquelles aucune solution analytique n'est connue. Ainsi, la description du comportement du réacteur semi-continu dans le temps nécessite l'utilisation de méthodes numériques pour l'intégration des équations différentielles. Habituellement, il est pratique d'utiliser des paramètres plus liés au processus pour décrire le bilan matières. L'un est le rapport stœchiométrique entre les deux réactifs (**A**) et (**B**).

$$M = \frac{N_{B.tot}}{N_{A0}} \quad (\text{II.25})$$

La vitesse de réaction peut également être exprimée en fonction de la conversion :

¹- **Stœchiométrie** : C'est un calcul qui permet d'analyser les quantités de réactifs et de produits qui sont en jeu au cours d'une réaction chimique.

$$-r_A = C_{A0} \frac{-dX_A}{dt} = k C_{A0}^2 (1 - X_A)(M - X_A) \quad (\text{II.25})$$

Le débit moléculaire de **B** (F_B) peut également être exprimé en fonction du rapport stœchiométrique (**M**) et du temps d'alimentation, t_{fd} :

$$F_B = \frac{N_{A0} M}{t_{fd}} \quad (\text{II.26})$$

La vitesse de réaction initiale est souvent caractérisée par un nombre sans dimension, le nombre de Damköhler¹ [1, 2] :

$$q_{rx} = k \frac{N_{A0}^2}{V(t)} (1 - X_A)(M - X_A)(-\Delta H_r) \quad (\text{II.27})$$

II-4-3. BILAN THERMIQUE

II-4-3-1. PRODUCTION DE CHALEUR

La production de chaleur correspond au taux de dégagement de chaleur par la réaction, et fonction de la conversion et variera donc avec le temps dans des réacteurs discontinus ou pendant le stockage. Dans des conditions isothermes, en combinant avec l'équation (II.25), le taux de dégagement de chaleur devient :

$$Da_0 = v_A \cdot k \cdot C_{A0} \cdot M \cdot t_{fd} \quad (\text{II.28})$$

Cette expression renforce le fait que le taux de dégagement de chaleur est fonction de la conversion, mais également de la variation du volume. La dilution de la masse réactionnelle par la charge contribuera à ralentir la réaction. Habituellement à débit constant et tant que le volume varie dans la partie cylindrique du réacteur, $V(t)$ est une fonction linéaire du temps. En plus de la chaleur de réaction pure, l'effet de mélange dû à l'alimentation avec la masse réactionnelle peut s'accompagner d'effets thermiques, par exemple une enthalpie de dilution ou une enthalpie de mélange. [53]

II-4-3-2. EFFET THERMIQUE DE L'ALIMENTATION

Lors de la réalisation du bilan thermique l'effet thermique du flux d'alimentation doit être pris en compte, car si la charge n'est pas à la même température que le mélange réactionnel, elle produira un effet thermique proportionnel à la différence de température entre la charge (T_{fd}) et la masse réactionnelle (T_r), à sa capacité thermique spécifique C'_{pfd} et au débit massique \dot{m}_{fd} .

$$q_{fd} = \dot{m}_{fd} \cdot c'_{pfd} \cdot (T_{fd} - T_r) \quad (\text{II.29})$$

Si le volume de la charge est important par rapport à la charge initiale, c'est-à-dire un grand facteur d'expansion volumique (ϵ), l'effet thermique de la charge peut devenir comparable, en valeur absolue, à la chaleur de réaction.

¹- **Damköhler** : C'est le nombre utilisé en catalyse hétérogène.

Cet effet est particulièrement important dans le réacteur semi-continu. Car si la différence de température entre le réacteur et l'alimentation est importante et /ou que le débit d'alimentation est élevé, ce terme peut jouer un rôle dominant, la chaleur sensible contribuant de manière significative au refroidissement du réacteur. Dans de tels cas, lorsque l'alimentation est arrêtée, cela peut entraîner une augmentation brusque de la température du réacteur. Ce terme est également important en calorimétrie mesures, où la correction appropriée doit être effectuée. [41].

II-4-3-3. ÉLIMINATION DE LA CHALEUR

La chaleur échangée avec un caloporteur à travers la paroi du réacteur par convection forcée est exprimée de façon classique par :

$$q_{cx} = UA_{(t)}(T_c - T_r) \quad (\text{II.30})$$

La zone d'échange de chaleur (**A**) peut varier avec le temps en raison de l'augmentation de volume par l'alimentation. Cette variation est déterminée par la géométrie du réacteur, notamment par sa hauteur couverte par le système d'échange thermique (enveloppe, bobines internes ou demi-bobines soudées). En cas de modification importante des propriétés physico-chimiques du mélange réactionnel, le coefficient global d'échange thermique (**U**) sera également fonction du temps.

II-4-3-4. ACCUMULATION DE CHALEUR

Le bilan thermique global d'un réacteur semi-continu peut être écrit en utilisant les trois termes mentionnés ci-dessus. Si l'échange de chaleur ne compense pas exactement, les autres termes (production de chaleur, effet de l'alimentation, température) varieront selon la relation suivante :

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{q_{rx} + q_{fd} + q_{cx}}{M_r \cdot c_p'} \quad (\text{II.30})$$

Le bilan thermique d'une réaction isotherme semi-discontinue est représenté graphiquement sur la figure (II.11). Le taux d'échange thermique maximal (**q_{ex,max}**) calculé pour une température constante du caloporteur est également représenté sur le diagramme. Elle augmente linéairement avec le temps jusqu'à ce que la limite supérieure de la veste soit atteinte. Dans cet exemple, la limite supérieure de la chemise n'est pas atteinte pendant le temps d'alimentation de quatre heures.

La somme (**q_{rx} + q_{ra}**) représente la chaleur qui doit être retirée de la masse réactionnelle par le système d'échange de chaleur pour maintenir sa température constante. Au début de l'addition du réactif (**B**), pendant une courte période de temps, l'effet de refroidissement de la charge domine sur la réaction (**q_{ex} < 0**). A la fin de l'addition, lorsque l'effet de refroidissement de l'alimentation s'arrête, la chaleur à évacuer par l'échange de chaleur le système augmente soudainement.

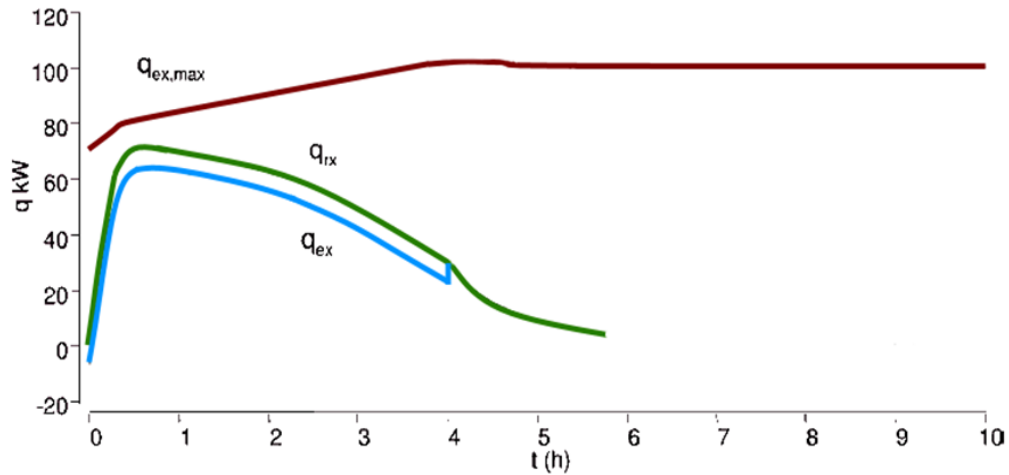


Figure II.12 : Les différents termes du bilan thermique d'un réacteur semi - discontinu isotherme (en kW) en fonction du temps. La capacité de refroidissement maximale du réacteur ($q_{ex, max}$) obtenue avec de l'eau froide à $5^{\circ}C$ est également représentée. La différence entre les deux courbes q_{rx} et q_{ex} représente l'effet de refroidissement par l'alimentation. Sa disparition à la fin de l'alimentation à 4 heures est visible.

❖ EN TERMES DE PRODUCTION

En général, la vitesse de réaction varie au cours du temps .Néanmoins lorsqu'une réaction est rapide ou que la vitesse d'addition est suffisamment lente, la vitesse de réaction peut être constante. Dans ce cas en réalise un contrôle parfait du déroulement de la réaction par l'addition du réactif.

$$\dot{Q}_{RX} = f(t) \text{ ou } \dot{Q}_{RX} = \text{constante} \quad (\text{II.31})$$

La production de chaleur correspond au taux de dégagement de chaleur par la réaction, et fonction de la conversion et variera donc avec le temps dans des réacteurs discontinus ou pendant le stockage. Dans des conditions isothermes, en combinant avec l'équation (II.27), le taux de dégagement de chaleur devient :

$$q_{fd} = \dot{m}_{fd} \cdot c'_{pfd} \cdot (T_{fd} - T_r) \quad (\text{II.32})$$

Cette expression renforce le fait que le taux de dégagement de chaleur est fonction de la conversion, mais également de la variation du volume. La dilution de la masse réactionnelle par la charge contribuera à ralentir la réaction. Habituellement à débit constant et tant que le volume varie dans la partie cylindrique du réacteur, $V(t)$ est une fonction linéaire du temps. En plus de la chaleur de réaction pure, l'effet de mélange dû à l'alimentation avec la masse réactionnelle peut s'accompagner d'effets thermiques, par exemple une enthalpie de dilution ou une enthalpie de mélange.

❖ EFFET THERMIQUE DE L'ALIMENTATION

Lors de la réalisation du bilan thermique l'effet thermique du flux d'alimentation doit être pris en compte, car si la charge n'est pas à la même température que le mélange réactionnel, elle produira un effet thermique proportionnel à la différence de température entre la charge (T_{fd}) et la masse réactionnelle (T_r), à sa capacité thermique spécifique C'_{pfd} et au débit massique \dot{m}_{fd} .

$$Da_0 = v_A \cdot k \cdot C_{A0} \cdot M \cdot t_{fd} \quad (\text{II.33})$$

Si le volume de la charge est important par rapport à la charge initiale, c'est-à-dire un grand facteur d'expansion volumique (ϵ), l'effet thermique de la charge peut devenir comparable, en valeur absolue, à la chaleur de réaction.

Cet effet est particulièrement important dans le réacteur semi-continu. Car si la différence de température entre le réacteur et l'alimentation est importante et /ou que le débit d'alimentation est élevé, ce terme peut jouer un rôle dominant, la chaleur sensible contribuant de manière significative au refroidissement du réacteur. Dans de tels cas, lorsque l'alimentation est arrêtée, cela peut entraîner une augmentation brusque de la température du réacteur. Ce terme est également important en calorimétrie mesures, où la correction appropriée doit être effectuée. [10].

❖ *ÉLIMINATION DE LA CHALEUR*

La chaleur échangée avec un caloporteur à travers la paroi du réacteur par convection forcée est exprimée de façon classique par :

$$q_{cx} = UA_{(t)}(T_c - T_r) \quad (\text{II.34})$$

La zone d'échange de chaleur (**A**) peut varier avec le temps en raison de l'augmentation de volume par l'alimentation. Cette variation est déterminée par la géométrie du réacteur, notamment par sa hauteur couverte par le système d'échange thermique (enveloppe, bobines internes ou demi-bobines soudées). En cas de modification importante des propriétés physico-chimiques du mélange réactionnel, le coefficient global d'échange thermique (**U**) sera également fonction du temps.

❖ *EN TERMES D'ÉCHANGE*

La surface d'échange étant variable en fonction du degré de remplissage du réacteur, il faut tenir compte de ce fait dans le terme d'échange :

$$\dot{Q}_{EX} = U \cdot A(t) \cdot (T_R - T_0) \quad (\text{II.35})$$

En pratique le bilan thermique d'un tel réacteur ne peut être calculé que par des moyens numérique. Donc le comportement thermique ne peut être exploré qu'au moyen d'une simulation numérique.

II-4-2-4.ASPECTS DE SECURITE

En fonctionnement semi-continu, de nombreux éléments déterminent la sécurité du procédé. Parmi eux, nous mentionnons la stratégie de contrôle de la température, la stratégie de contrôle de la puissance, ainsi que le choix du ou des réactifs à charger initialement et du ou des réactifs à alimenter.

En ce qui concerne la sécurité du procédé, le réactif le plus stable doit être initialement chargé et le réactif le moins stable ajouté progressivement afin de limiter son accumulation et les éventuelles réactions secondaires. Ceci est bénéfique pour la sécurité des processus ainsi que pour l'économie des processus. Le potentiel de décomposition peut également être un critère de ce choix : l'apport du réactif ayant le potentiel de décomposition le plus élevé limite l'énergie potentielle dans le réacteur pendant le fonctionnement. Avec des réactions complexes, le choix peut être régi par la sélectivité. Malheureusement, il n'y a pas de règle générale pour ce choix et la décision doit être prise au cas par cas. [10]

Concernant la stratégie de contrôle de la température, les réactions semi-continues sont souvent à température constante (isotherme). Une autre stratégie simple de contrôle de la température est le mode isoperibolique, où seule la température de la veste est contrôlée. Dans de rares cas, d'autres stratégies de contrôle de la température, telles que adiabatiques ou non isothermes, sont utilisées.

L'alimentation peut également être contrôlée de différentes manières : vitesse d'alimentation constante, par portions, régie par la température du réacteur, etc. Ces différentes stratégies de contrôle de la température et de l'alimentation et leur impact sur la sûreté des réacteurs, ainsi que les règles générales d'évaluation et d'amélioration de la sûreté des procédés, sont présentées ci-dessous. Le choix de la température et de la vitesse d'alimentation du réacteur est également primordial pour la sûreté.

II-4-4. ASPECTS DE SECURITE

En fonctionnement semi-continu, de nombreux éléments déterminent la sécurité du procédé. Parmi eux, nous mentionnons la stratégie de contrôle de la température, la stratégie de contrôle de la puissance, ainsi que le choix du ou des réactifs à charger initialement et du ou des réactifs à alimenter.

En ce qui concerne la sécurité du procédé, le réactif le plus stable doit être initialement chargé et le réactif le moins stable ajouté progressivement afin de limiter son accumulation et les éventuelles réactions secondaires. Ceci est bénéfique pour la sécurité des processus ainsi que pour l'économie des processus. Le potentiel de décomposition peut également être un critère de ce choix : l'apport du réactif ayant le potentiel de décomposition le plus élevé limite l'énergie potentiel dans le réacteur pendant le fonctionnement. Avec des réactions complexes, le choix peut être régi par la sélectivité. Malheureusement, il n'y a pas de règle générale pour ce choix et la décision doit être prise au cas par cas. [10]

Concernant la stratégie de contrôle de la température, les réactions semi-continues sont souvent à température constante (isotherme). Une autre stratégie simple de contrôle de la température est le mode isoperibolique, où seule la température de la veste est contrôlée. Dans de rares cas, d'autres stratégies de contrôle de la température, telles que adiabatiques ou non isothermes, sont utilisées.

L'alimentation peut également être contrôlée de différentes manières : vitesse d'alimentation constante, par portions, régie par la température du réacteur, etc. Ces différentes stratégies de contrôle de la température et de l'alimentation et leur impact sur la sûreté des réacteurs, ainsi que les règles générales d'évaluation et d'amélioration de la sûreté des procédés, sont présentées ci-dessous. Le choix de la température et de la vitesse d'alimentation du réacteur est également primordial pour la sûreté.

II-5. REACTEUR CONTINU (OUVERT)

II-5-1.INTRODUCTION

Les hypothèses liées au modèle du réacteur continu (en anglais CSTR: Continuous Stirred Tank Reactor) sont les suivantes:

- Mélange homogène au niveau moléculaire
- Température homogène du milieu
- Volume et densité constants (débit d'entrée = débit de sortie)
- Concentrations et température du flux de sortie sont les mêmes que celles dans le réacteur.

Il satisfait au bilan suivant :

$$\mathbf{ENTREE + SOURCE + PUIITS = SORTIE}$$

Un tel bilan est dit stationnaire (propriété du réacteur continu après sa phase de démarrage), c.-à-d. que la température ainsi que les concentrations des composants du milieu ne changent pas avec le temps. Mathématiquement cela donne : [57]

➤ **Bilan de matière**

$$V \cdot (C_{i,entr\acute{e}e} - \dot{C}_{i,sortie}) + R_i \cdot V = 0 \quad (\text{II.36})$$

Où :

$C_{i,entr\acute{e}e}$: Concentration de la masse réactionnelle à l'entrée ;

$C_{i,sortie}$: Concentration de la masse réactionnelle à la sortie.

▪ **Bilan d'énergie :**

$$\rho \cdot Cp \cdot \dot{V} \cdot (T_{entree} - T_{reacteur}) + U V (T_{manteau} - T_{reacteur}) + R \cdot (-\Delta H_R) \cdot V = 0 \quad (\text{II.37})$$

• **Avantage :**

Les avantages de tels réacteurs sont :

- ✓ Peu de variation dans la qualité d'un produit sur une longue période de temps.
- ✓ Haute performance.
- ✓ Bon pour des études cinétiques.
- ✓ Travaille à des faibles concentrations de réactifs (meilleure sécurité, meilleure conversion pour des ordres de réactions inférieurs à 1 ou en cas d'inhibition par le substrat).

• **Inconvénients :**

Les inconvénients sont :

- ✓ Moins bonne convection pour des ordres de réactions supérieurs à 1 ou en cas d'inhibition par le produit.
- ✓ Nécessite un excellent contrôle des flux (entrée et sortie).
- ✓ Ne permet pas des réactions nécessitant des variations des conditions opératoires.

Les réacteurs continus, également appelés réacteurs à écoulement, transportent le matériau sous forme de flux. Ils sont dotés d'une ou plusieurs entrées et sortie pour introduire et évacués les réactifs (produit transformé). Les réactifs sont introduits en continu dans le réacteur et émergent sous forme de flux continu de produit. De cette manière il est possible de caractériser les deux

modes d'opération définis ci-dessus, Les réacteurs continus opère en régime stationnaire, alors que le système discontinu travail de manière non stationnaire. On trouve aussi une variante du système discontinu lorsqu'une partie des réactifs est introduite tout au long de l'opération, le déchargement des produits se faisant, là encore, à la fin de l'opération. On qualifie ce mode d'opération de *semi-continu*. [55]

Dans certains systèmes poly-phasiques, on peut avoir deux phases une phase mise en œuvre en discontinu, prisonnière à l'intérieur du réacteur, et une autre phase qui alimente le réacteur et en est éliminée en continu. Donc c'est par le billet dd référencement de la phase contenant le réactif principal qu'on peut qualifie le processus de continu ou discontinu.

Les réacteurs continus sont utilisés pour une grande variété de processus chimiques et biologiques dans les industries alimentaire, chimique et pharmaceutique, car il peut travailler à de faible concentrations de réactifs, possède de haute performance utile pour les études cinétique, et sont les mieux adaptés aux opérations à grande échelle mais coûteux en termes d'investissement en capital tant pour l'installation que pour le contrôle. D'autre part, ils nécessitent moins de main-d'œuvre et donnent une spécification de produit plus cohérente que les réacteurs discontinus.

Pour éviter les explosions thermiques dues à des réactions imprévues dans les réacteurs continus, il est essentiel que toutes les modifications soient compatibles avec la conception globale du réacteur. Par conséquent, la conception des réacteurs continus doit suivre des règles bien établies. C'est pour cela que les réacteurs continus peuvent en termes de leurs modèles de flux d'écoulement, se devise en deux catégories, réacteur parfaitement agité (ou mélangé) et réacteur tubulaire ou à piston (réacteur non agité (aucun mélange)).

II-5-2.REACTEUR CONTINU AGITE

II-5-2-1.DEFINITION

Le réacteur ouvert agité (CSTR en anglais) est un réacteur agité continu. Il est alimenté en permanence par les produits de départ et on soutire les produits de réaction en continu. A l'état stationnaire son contenu est uniforme en concentration et en température.

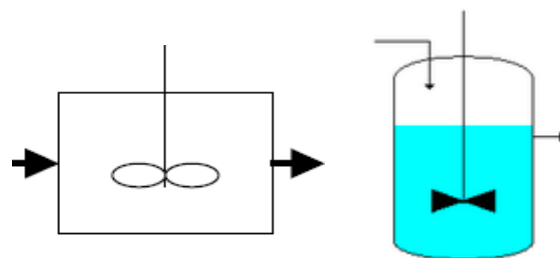


Figure II.13 : Représentation schématique de réacteur type « continu agité »

Dans la pratique industrielle, les réacteurs parfaitement agités sont de simples récipients cylindriques munis d'un dispositif d'agitation interne efficace ainsi que d'une tubulure d'alimentation et d'une tubulure de soutirage. Le temps de séjour est situé entre dix minutes et quatre heures. Ces réacteurs se distinguent le plus souvent les uns des autres par leur système d'agitation et par leur mode de chauffage ou de refroidissement. [52]

En ce qui concerne l'agitation, on utilise, le plus souvent, un dispositif rotatif : les ailettes, fixées en bout de l'axe et ayant pour rôle de brasser le liquide, le gaz ou le solide, sont de tailles et de formes très variables. Dans la pratique industrielle, les réacteurs parfaitement agités sont de simples récipients cylindriques munis d'un dispositif d'agitation interne efficace ainsi que d'une tubulure d'alimentation et d'une tubulure de soutirage. Le temps de séjour est situé entre dix minutes et quatre heures. Ces réacteurs se distinguent le plus souvent les uns des autres par leur système d'agitation et par leur mode de chauffage ou de refroidissement. En ce qui concerne l'agitation, on utilise, le plus souvent, un dispositif rotatif : les ailettes, fixées en bout de l'axe et ayant pour rôle de brasser le liquide, le gaz ou le solide, sont de tailles et de formes très variables.

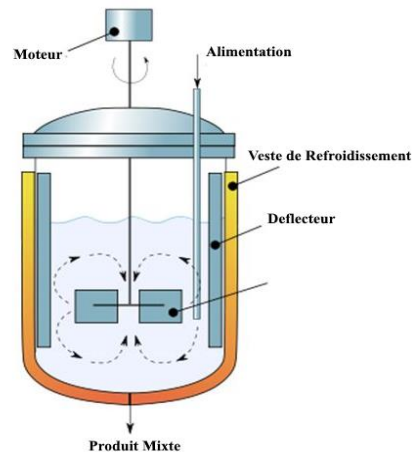


Figure II.14 : Réacteur continu agité

II-5-2-2. BILAN MATIERE DU REACTEUR

On considère une réaction de type $A \xrightarrow{K} P$; ce type de réacteur est alimenté en continu avec un flux à une conversion initiale X_0 . Ainsi, la concentration du réactif (**A**) dans le flux d'alimentation est C_{A0} et à la sortie du réacteur est à sa valeur finale $C_{Af} = C_A = C_{A0} (1 - X_A)$, qui est également égale à la concentration à l'intérieur du volume du réacteur. Si le réacteur fonctionne à l'état d'équilibre, le débit molaire de (**A**), F_A , le bilan massique peut être écrit pour le réactif (**A**) de cette manière : [84]

$$F_{A0} = F_A + (-r_A) \cdot V = F_{A0}(1 - X_A) + (-r_A) \cdot V \Rightarrow F_{A0} \cdot X_A = (-r_A) \cdot V \quad (\text{II.38})$$

Ainsi, l'équation de performance qui exprime l'espace-temps requis τ en fonction de la concentration initiale, de la conversion souhaitée et de la vitesse de réaction devient :

$$\tau = \frac{V}{\dot{v}_0} = \frac{V \cdot C_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0} \cdot X_A}{-r_A} \quad (\text{II.39})$$

Pour une réaction de premier ordre, où $-r_A = k \cdot C_{A0} \cdot (1 - X_A)$, l'équation de performance du réacteur continu agité devient :

$$\tau = \frac{X_A}{K \cdot (1 - X_A)} \Leftrightarrow X_A = \frac{k\tau}{1 + K\tau} \quad (\text{II.40})$$

Le bilan massique doit être respecté avec le bilan thermique.

II-5-2-3. BILAN THERMIQUE

Le contrôle de la température du réacteur continu agité peut être réalisé de différentes manières, comme une réaction adiabatique sans système de refroidissement ou avec refroidissement de chemise. Ces différents modes de fonctionnement et l'effet des paramètres de fonctionnement sur la stabilité du réacteur sont décrits dans les sous-sections suivantes. [10]

❖ EN TERMES D'ACCUMULATION

$$\dot{Q}_{AC} = \dot{m} \cdot C_p \cdot (T_s - T_0) \quad (\text{II.41})$$

Où :

- * / \dot{m} = débit massique en Kg/s ;
- * / C_p = Chaleur spécifique en (j/kg.k) ;
- * / T_0 = Température de l'alimentation en (° K) ;
- * / T_s = Température de soutirage en (° K).

❖ EN TERMES DE PRODUCTION

Comme la concentration est uniforme dans le volume de réaction et que la température est constante :

$$r_1 = \text{Constante} \rightarrow \dot{Q}_{RX} = \text{Constante} = (\dot{m} \cdot (C_0 - C_s) \cdot (-\Delta H_R)) \quad (\text{II.42})$$

Où:

- * / \dot{m} = débit massique en Kg/s ;
- * / C_0 = concentration de l'alimentation en mol/kg ;
- * / C_s = concentration du soutirage en mol/kg ;
- * / $-\Delta H_R$ = Enthalpie de réaction en J/mol.

$$\dot{Q}_{RX} = \dot{V} \cdot (C_0 - C_s) \cdot (-\Delta H_R) \quad (\text{II.43})$$

$$W = \frac{m^3}{s} \cdot \frac{\text{mol}}{m^3} \cdot \frac{J}{\text{mol}} \quad (\text{II.44})$$

Où :

- * / \dot{V} = variation du volume par rapport au temps en m³/s ;
- * / \dot{Q}_{RX} = variation de l'énergie par rapport au temps (flux) en J/S = Wtt.

❖ EN TERMES D'ECHANGE

$$\dot{Q}_{EX} = U \cdot A \cdot (T_e - T_i) \quad (\text{II.45})$$

$$W = \frac{w}{m^2 \cdot K} \cdot m^2 \cdot k \quad (\text{II.46})$$

Où :

- * / U : Coefficient de transfert de chaleur en Wtt/m² ;
- * / A : Surface d'échange de chaleur en m². °K ;
- * / T_e : Température externe en °K ;

* T_i : Température interne en °K.

II-5-2-4. ASPECTS DE SECURITE

Les aspects de sécurité pour deux situations différentes sont considérés. La première concerne les conditions nominales de fonctionnement, où l'objectif est de maintenir un contrôle stable de la température du réacteur. La seconde concerne les écarts de ces conditions de fonctionnement, notamment en cas de panne de refroidissement, où l'objectif est de concevoir un réacteur qui se comporte en toute sécurité même dans des conditions adiabatiques. [56]

L'ensemble du mélange réactionnel se trouve au taux de conversion final, ce qui a deux conséquences pour la sécurité thermique :

- La vitesse de réaction est faible donc la puissance thermique est également faible. Le refroidissement est aisé.
- L'accumulation de réactifs non consommés est faible.
- En cas de panne d'agitation aux de refroidissement la montée de température sera faible.

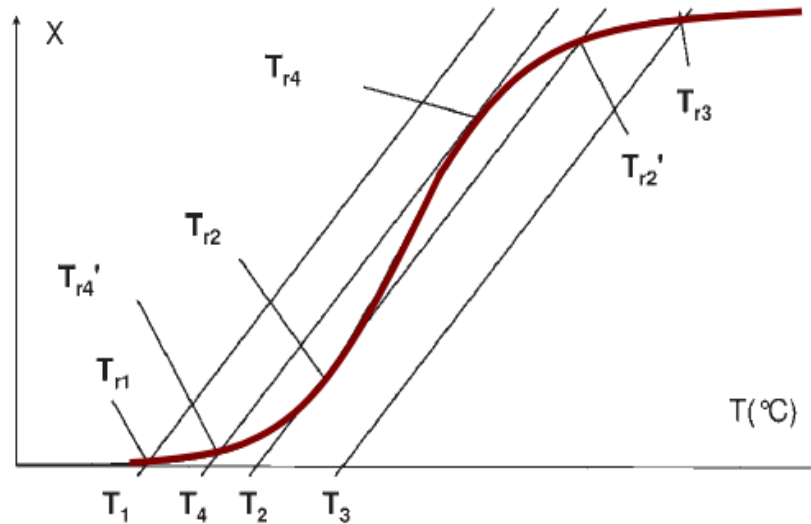
Ces avantages ont leur prix : La vitesse de réaction faible entraîne une productivité spécifique (par m^3) et donc des volumes de réacteurs importants.

Remarque :

Pour ce type de réacteur, la concentration est uniforme en son sein et égale à la concentration de sortie. On a donc deux valeurs de concentrations (ou de conversion) : Celle d'entrée et celle de sortie. Le bilan est réalisé sur un constituant et sur tout le réacteur et que ce bilan est composé de deux termes d'entrée et sortie, mais surtout pas d'accumulation, car le travail s'effectue en régime permanent.

II-5-2-4-1. INSTABILITES AU DEMARRAGE OU A L'ARRET

Lorsqu'un réacteur continu agité est démarré thermiquement, c'est-à-dire que la température d'alimentation augmente progressivement de T_1 à T_2 (figure II.16), le point de travail se déplace d'abord dans la branche froide de T_{r1} à T_{r2} . A la température d'alimentation T_2 , deux solutions T_{r2} et $T_{r'2}$ sont possibles (multiplicité). Ainsi, lorsque la température du réacteur passe soudainement de T_{r2} à $T_{r'2}$, il s'enflamme. Si la température d'alimentation continue d'augmenter jusqu'à T_3 , le point de travail se déplace sur la branche chaude vers T_{r3} . A l'arrêt, la température d'alimentation diminue progressivement de T_3 à T_4 et le point de travail recule sur la branche chaude de T_{r3} à $T_{r'4}$. À ce stade, il existe deux solutions et la température du réacteur passe soudainement à la branche froide à $T_{r'4}$: c'est le point d'extinction. Lorsque la température d'alimentation continue de diminuer, le point de travail continue de se déplacer sur la branche froide jusqu'à ce qu'il revienne à T_{r1} . Comme l'inflammation se produit à une température d'alimentation plus élevée (T_2) que l'extinction (T_4), il existe un phénomène d'hystérésis. Ceci doit être pris en compte lors de la conception du système de contrôle de la température du réacteur. [10]



*Figure II.15 : Allumage et hystérésis dans le réacteur parfaitement agités au démarrage et à l'arrêt.
Allumage et hystérésis dans le réacteur parfaitement agités au démarrage et à l'arrêt.*

II-5-2-4-2. COMPORTEMENT EN CAS DE PANNE DE REFROIDISSEMENT

En cas de panne de refroidissement, si la charge reste active, le réacteur se comporte de manière adiabatique et sa température et sa conversion sont décalées vers le point de travail adiabatique correspondant. Ainsi, son comportement peut être prédit en utilisant le bilan thermique et matière. Si la charge est soudainement arrêtée, elle se comporte comme un réacteur adiabatique discontinu avec une accumulation correspondant à la fraction non convertie, donc la température maximale de la réaction de synthèse est :

$$MTSR = T_r + (1 - X_A) \cdot \Delta T_{ad} \quad (\text{II.47})$$

La conversion étant généralement élevée, l'accumulation est faible et l'augmentation de température reste faible. C'est un grand avantage du réacteur continu agité pour les réactions fortement exothermiques. Étant donné que le **MTSR** dépend de la température de travail (T_r), pour une basse température du réacteur, la conversion est également faible et l'accumulation élevée, si l'espace-temps est maintenu constant. Ainsi, pour les réactions fortement exothermiques, la courbe **MTSR** en fonction de la température de procédé présente un minimum (figure II.17). Cela correspond à la température de réaction optimale du point de vue de la sécurité. Il a été montré que pour les réactions de second ordre, le minimum n'apparaît que pour un nombre de réaction $B > 5,83$.

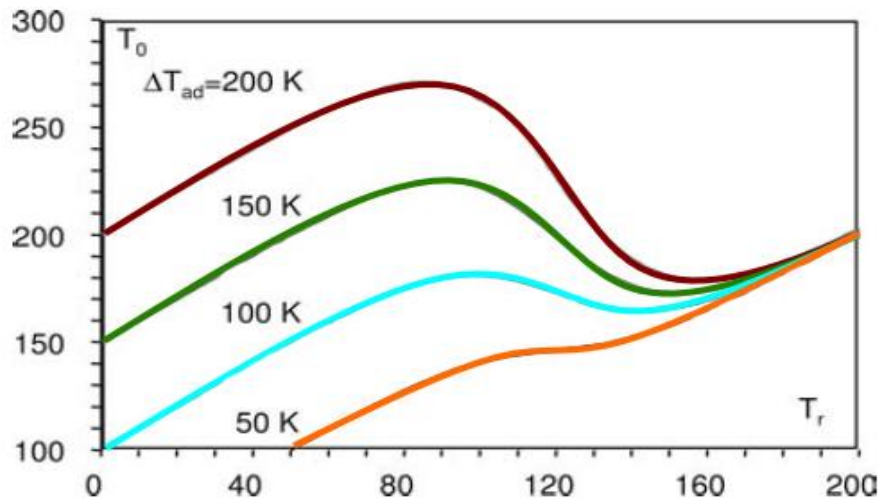


Figure II.16 : La MTSR en fonction de la température de réaction dans un réacteur parfaitement agités avec une réaction exothermique.

II-5-3. REACTEUR CONTINU TUBULAIRE OU A PISTON

II-5-3-1. DEFINITION

Ce type de réacteur est également appelé réacteur piston. Il s'agit d'un réacteur continu alimenté à une extrémité par les réactifs, les produits le quittant à l'autre extrémité. Lorsqu'une réaction se déroule sans changement de volume, la variation des concentrations le long du réacteur se fait de la même manière que dans le temps dans le réacteur batch.

La transposition batch \rightarrow piston revient à transposer les phénomènes de l'axe des temps à l'axe des distances. Pour ce qui est du bilan thermique, comme la composition et donc la vitesse de réaction varient le long du réacteur, on ne peut établir un bilan exact qu'en posant les équations différentielles et en les intégrant sur la longueur du réacteur. Par contre il est facile d'établir un bilan global sur l'ensemble du réacteur. [53]

Le réacteur à écoulement tubulaire est un autre type de réacteur idéal fonctionnant de manière isotherme à pression constante et à l'état stable avec un temps de séjour unique. Ce type de réacteur se compose normalement d'un tuyau cylindrique de section constante avec un débit tel que le mélange fluide remplit complètement le tube et le mélange se déplace comme s'il était un bouchon descendant le long du tube. D'où le nom de réacteur à écoulement piston. Dans ce dernier, les propriétés du fluide sont uniformes sur toute section transversale normale à la direction de l'écoulement ; des variations n'existent que sur la longueur du réacteur. De plus, il est supposé qu'aucun mélange ne se produit entre les éléments de volume de fluide adjacents soit radialement (normale à l'écoulement) ou axialement (direction de l'écoulement). C'est-à-dire que chaque élément volumique entrant dans le réacteur a le même temps de séjour puisqu'il n'échange pas de masse avec ses voisins. Ainsi, le réacteur continu parfaitement agités et le réacteur tubulaire sont les deux limites idéales du mélange en ce qu'ils sont complètement mélangés et pas du tout mélangés, respectivement. Tous les réacteurs à écoulement réel se situeront quelque part entre ces deux limites. [56]



Figure II.17 : Réacteur continu tubulaire

II-5-3-2. BILAN MATIERE DU REACTEUR

Si on écrit le bilan massique pour une réaction de type $A \rightarrow P$, à l'état stationnaire, il n'y a pas de terme d'accumulation, donc le bilan massique devient :

$$\text{ENTREE} = \text{SORTIE} + \text{DISPARITION PAR REACTION} \quad (\text{II.48})$$

L'entrée peut être écrite sous la forme d'un débit molaire F_A , la sortie est $F_A + dF_A$ (figure II.19) et la disparition par réaction est $(-r_A \cdot dV)$. En substituant ces expressions dans l'équation (II.48), nous trouvons dans les réacteurs à écoulement piston, le comportement à l'écoulement est idéal en ce qu'il n'y a pas de rétro mélange des éléments fluides lorsque le matériau traverse le réacteur. [59]

$$F_A = F_A + dF_A + (-r_A)dV \quad (\text{II.49})$$

$$F_{A0}dX_A = (-r_A)dV \quad (\text{II.50})$$

Cette équation représente le bilan massique de (A) dans le volume différentiel dV . Pour obtenir le bilan massique global du réacteur, il faut intégrer cette expression sur le volume du réacteur, en tenant compte du fait que la vitesse de réaction est fonction de la concentration locale :

$$\int_0^v \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (\text{II.51})$$

Ainsi, puisque $F_{A0} = v_0 \cdot C_{A0}$, l'équation de performance du réacteur à écoulement piston idéal peut s'écrire :

$$\tau = \frac{v}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (\text{II.52})$$

La grande différence avec le réacteur continu parfaitement agités (équation II.39) est qu'ici la vitesse de réaction varie dans le volume du réacteur au lieu d'être constante. Par conséquent, la vitesse de réaction est dans le terme intégral. Si la conversion initiale n'est pas nulle, l'équation devient :

$$\tau = \frac{v}{v_0} = C_{A0} \int_{X_{A0}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (\text{II.53})$$

Pour une densité constante, valable pour les liquides, l'équation de performance peut être écrite en fonction de la concentration :

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_{X_0}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (\text{II.54})$$

Cette expression peut être intégrée pour différentes formes de l'équation de taux.

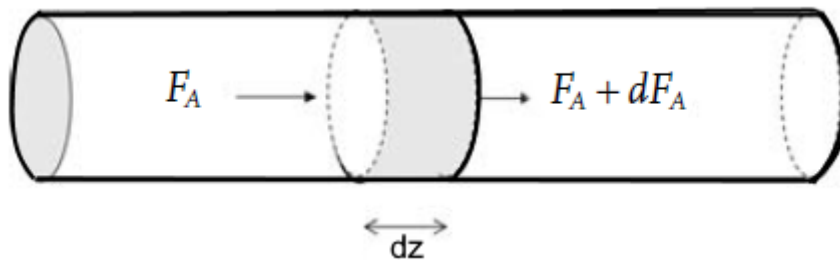


Figure II.18 : Bilan massique dans un réacteur à écoulement piston.

II-5-3-3. BILAN THERMIQUE

Le bilan thermique peut être écrit soit globalement sur tout le volume du réacteur, soit localement pour un élément différentiel dV . Le bilan thermique global est similaire au réacteur continu parfaitement agités : [91]

❖ EN TERMES D'ACCUMULATION

$$\dot{Q}_{AC} = \dot{m} \cdot Cp \cdot (T_s - T_0) \quad (\text{II.55})$$

Où :

- * / \dot{m} = débit massique en Kg/s ;
- * / Cp = Chaleur spécifique en (j/kg.k) ;
- * / T_0 = Température de l'alimentation en ($^{\circ}$ K) ;
- * / T_s = Température de soutirage en ($^{\circ}$ K).

❖ EN TERMES DE PRODUCTION

Comme la concentration est uniforme dans le volume de réaction et que la température est constante :

$$r_1 = \text{Constante} \rightarrow \dot{Q}_{RX} = \text{Constante} = (\dot{m} \cdot (C_0 - C_s) \cdot (-\Delta H_R)) \quad (\text{II.56})$$

Où :

- * / \dot{m} = débit massique en Kg/s ;
- * / C_0 = concentration de l'alimentation en mol/kg ;
- * / C_s = concentration du soutirage en mol/kg ;

*/- ΔH_R = Enthalpie de réaction en J/mol.

$$\dot{Q}_{RX} = \dot{V} \cdot (C_0 - C_s) \cdot (-\Delta H_R) \quad (\text{II.57})$$

$$W = \frac{m^3}{s} \cdot \frac{\text{mol}}{m^3} \cdot \frac{J}{\text{mol}} \quad (\text{II.58})$$

Où :

*/ \dot{V} = variation du volume par rapport au temps en m^3/s ;

*/ \dot{Q}_{RX} = variation de l'énergie par rapport au temps (flux) en J/S = Wtt.

❖ EN TERMES D'ÉCHANGE

$$\dot{Q}_{EX} = U \cdot A \cdot (T_e - T_i) \quad (\text{II.59})$$

$$W = \frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot m^2 \cdot K \quad (\text{II.60})$$

Où :

*/ U : Coefficient de transfert de chaleur en Wtt/ m^2 ;

*/ A : Surface d'échange de chaleur en m^2 . °K ;

*/ T_e : Température externe en °K ;

*/ T_i : Température interne en °K.

II-5-3-4. CAPACITES D'ÉCHANGE DE CHALEUR

La géométrie confère aux réacteurs tubulaires une zone d'échange thermique élevée par rapport aux réacteurs à cuve agitée. Cela permet aux réacteurs tubulaires d'avoir une capacité de refroidissement spécifique, en ce sens que la capacité de refroidissement par unité de volume est comparable à celle des réacteurs à cuve agitée de laboratoire (tableau II.2). Ainsi, les réacteurs tubulaires effectuent des réactions fortement exothermiques de manière sûre. Un autre avantage est que le volume du réacteur est petit par rapport à celui des réacteurs discontinus ou semi-discontinus, ce qui réduit également le potentiel énergétique global exposé simultanément aux conditions de réaction. De plus, un réacteur tubulaire peut être construit pour résister à des pressions élevées, avec moins d'investissement ce serait le cas pour un réacteur à cuve agitée. Cela peut permettre une construction à sécurité intégrée. Néanmoins, un fonctionnement continu n'est possible que pour des réactions rapides, afin d'obtenir un temps de séjour court. Cela ne doit pas être un inconvénient, car une réaction peut être à une température plus élevée afin de l'accélérer et d'obtenir une conversion élevée en un temps de séjour court. [10]

II-5-3-5. ASPECTS DE SECURITE PASSIVE DES REACTEURS TUBULAIRES

Les petites dimensions du réacteur tubulaire, par rapport au réacteur à cuve agitée, représentent un avantage supplémentaire. La pleine capacité thermique du réacteur ne peut être négligée avant la capacité thermique de la masse réactionnelle. Ainsi, en cas de panne de refroidissement, la chaleur dégagée par la réaction ne sert pas seulement à augmenter la température de la masse réactionnelle, mais aussi pour augmenter la température de la paroi du

réacteur. Il s'agit d'une sorte de «dilution thermique» de la masse réactionnelle par le réacteur lui-même, ce qui signifie qu'en cas de panne de refroidissement, l'augmentation de température adiabatique est fortement réduite. Ceci peut être comparé au coefficient d'adiabacité utilisé dans les calorimètres, la principale différence étant l'objectif de réaliser un coefficient d'adiabacité élevé. [59]

II-6. REACTEUR A ECOULEMENT PISTON

II-6-1. GENERALITES / DEFINITION

Les hypothèses liées au modèle du réacteur piston (en anglais PFTR: Plug Flow Tubular Reactor) sont les suivantes:

- Le mélange radial est considéré comme parfait
- L'écoulement est de type piston
- La densité constante
- Pas de mélange axial

Il satisfait au bilan suivant :

$$\mathbf{ENTREE + SOURCE + PUIITS = SORTIE} \quad (\text{II.61})$$

Le réacteur est considéré à l'état stationnaire, mais possède un profil de température et de concentration en fonction de son axe. On considère non pas le réacteur dans sa totalité, mais on le divise en fine tranche (rondelle), ce qui permet d'écrire :

➤ *Bilan de matière*

$$\frac{dC_i}{dt} = R_i \quad (\text{II.62})$$

Pour une tranche d'épaisseur dL et de volume dV

▪ *Bilan d'énergie*

$$\dot{m} \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dV} = U \cdot dA \cdot ((T_{\text{manteau}} - T_{\text{reacteur}}) + R \cdot -\Delta rH) \quad (\text{II.63})$$



• *Avantage :*

Les principaux avantages sont :

- Peu de variation dans la qualité d'un produit sur une longue période de temps.
- Haute performance.

• Inconvénient :

L'inconvénient de ce réacteur est que ce dernier nécessite un excellent contrôle des flux (entrée et sortie).

Les réacteurs à écoulement piston sont des réacteurs à écoulement tubulaire et fonctionnent en continu. Ils permettent l'étude de réactions chimiques dans des conditions définies. Dans ce modèle les éléments du fluide sont supposés traverser le réacteur sans mélange et tous les éléments passent le même temps dans le réacteur. Par exemple pour un réacteur de pipeline, les éléments peuvent être représentés comme des bouchons de fluide qui se déplacent dans le tuyau à vitesse constante, un peu comme des balles se déplaçant dans un canon. Si l'écoulement est entièrement turbulent et que la région d'entrée (où le profil de vitesse se développe) est une petite fraction de la longueur totale, l'écoulement en bouchon est une hypothèse raisonnable. Il existe un profil de vitesse radiale dans un écoulement turbulent, mais la vitesse maximale n'est que légèrement supérieure à la moyenne, et le mélange rapide du fluide du centre avec le fluide de la région de la paroi conduit à une distribution étroite des temps de séjour, ce qui justifie le bouchon. [53]

Avec un réacteur à lit compact, le profil de vitesse est complexe et évolue avec la distance, à mesure que le fluide circule autour et entre les particules. Cependant, lorsque la profondeur du lit est plusieurs fois le diamètre des particules ($L / d_p > 40$), la distribution du temps de séjour du fluide est assez étroite et un écoulement en bouchon peut être supposé.

II-6-2. DEFINITION DU REACTEUR A ECOULEMENT PISTON

Le réacteur à écoulement piston (*plug flow reactor*) ou parfois appelé réacteur à piston est utilisé pour décrire les réactions chimiques dans des systèmes continus à écoulement de géométrie cylindrique. Comme est utilisé pour prédire le comportement des réacteurs chimiques d'une telle conception, afin que les variables clés du réacteur, telles que les dimensions du réacteur, puissent être estimées.

Le fluide traversant un réacteur à écoulement piston peut être modélisé comme s'écoulant à travers le réacteur sous la forme d'une série de "bouchons" cohérents infiniment minces, chacun avec une composition uniforme, se déplaçant dans la direction axiale du réacteur, chaque bouchon ayant une composition différente de celles d'avant et d'après. L'hypothèse clé est que lorsqu'un bouchon s'écoule à travers un réacteur à écoulement piston, le fluide est parfaitement mélangé dans la direction radiale mais pas dans la direction axiale (vers l'avant ou vers l'arrière). Chaque bouchon de volume différentiel est considéré comme une entité distincte, en fait un réacteur à cuve agitée continue infiniment petit, se limitant à un volume nul. Au fur et à mesure qu'il s'écoule dans le réacteur à écoulement piston tubulaire, le temps de séjour (τ) du bouchon est fonction de sa position dans le réacteur. Dans le réacteur à écoulement piston idéal, la distribution du temps de séjour est donc une fonction delta de Dirac¹ avec une valeur égale (τ). [59]

Dans le réacteur à écoulement piston peut être utilisé à la fois pour les réactions en phase liquide et en phase gazeuse, ainsi que pour les études en laboratoire de la cinétique et de la production à grande échelle. Le réacteur lui-même peut consister en un tube ou une cuve vide, ou il peut contenir un garnissage ou un lit de particules lié (par exemple, des particules de catalyseur).

¹- **Delta de Dirac** : C'est une fonction qui prend une « valeur » infinie en 0, et la valeur zéro partout ailleurs, et dont l'intégrale sur \mathbb{R} est égale à 1.

Le réacteur à écoulement piston est similaire à un réacteur à cuve agitée en tant que réacteur à écoulement, mais est différent dans ses caractéristiques de mélange. Il est différent d'un réacteur discontinu (*Batch Reactor*) en tant que réacteur à écoulement, mais il est similaire dans le changement progressif des propriétés, la position remplaçant le temps.

Les caractéristiques qui différencient ce modèle de réacteur sont les suivantes :

- Le débit à travers le navire, à la fois les flux d'entrée et de sortie, est continu, mais pas nécessairement à débit constant ; le débit dans le récipient est à débit de bouchon.
- La masse du système à l'intérieur du navire n'est pas nécessairement fixe. Il n'y a pas de mélange axial de fluide à l'intérieur du récipient (c'est-à-dire dans le sens de l'écoulement).
- Il y a un mélange radial complet de fluide à l'intérieur du récipient (c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire à la direction de l'écoulement) ; ainsi, les propriétés du fluide, y compris sa vitesse, sont uniformes dans ce plan.
- La densité du système d'écoulement peut varier dans le sens de l'écoulement.
- Le système peut fonctionner à l'état stable ou à l'état instable.
- Il peut y avoir un transfert de chaleur à travers les parois du récipient entre le système et l'environnement.

II-6-3. CAS DE REACTEUR A LIT FIXE

Le réacteur à lit fixe est un type de réacteur à écoulement piston. Il est principalement utilisé pour des réactions catalytiques hétérogènes en phase gazeuse: La réaction a lieu à la surface d'un catalyseur solide, les réactifs et les produits étant des gaz. Le catalyseur est déposé à la surface de supports inertes (grilles métalliques ou éléments en silice) qui forment une structure fixe (lit fixe) placé dans le réacteur. Les réactifs circulent dans le réacteur autour des éléments du lit et réagissent à la surface de ce dernier avec le catalyseur.

Le réacteur à lit fixe est un type de réacteur à écoulement piston, qui est le plus utilisé vu sa facilité technique, Il est principalement utilisé pour des réactions catalytiques hétérogènes en phase gazeuse : la réaction a lieu à la surface d'un catalyseur solide, les réactifs et les produits étant des gaz. Le catalyseur est déposé à la surface de supports inertes (grilles métalliques ou éléments en silice) qui forment une structure fixe (lit fixe) placé dans le réacteur. Les réactifs circulent dans le réacteur autour des éléments du lit (voire dans les éléments du lit si ce dernier est constitué d'éléments poreux) et réagissent à la surface de ce dernier avec le catalyseur. [41]

Il est composé d'un tube cylindrique rempli de pastilles de catalyseur avec des réactifs s'écoulant à travers le lit et convertis en produits. Le catalyseur peut avoir plusieurs configurations, notamment : un grand lit, plusieurs lits horizontaux, plusieurs tubes parallèles, plusieurs lits dans leurs propres enveloppes. Les différentes configurations peuvent être adaptées en fonction de la nécessité de maintenir le contrôle de la température au sein du système. Les pastilles peuvent être des pastilles sphériques, cylindriques ou de forme aléatoire. Ils varient de 0,25 cm à 1,0 cm de diamètre. L'écoulement d'un réacteur à lit fixe est typiquement vers le bas.

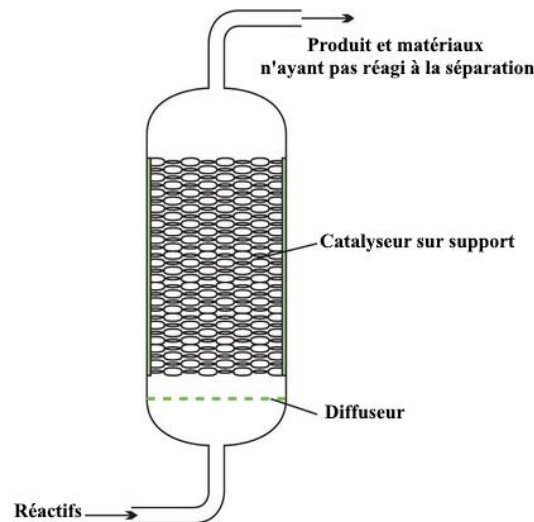


Figure II.19 : Réacteur à lit fixe.

Le réacteur à lit fixe selon les caractéristiques spécifiques du système réactionnel mis en œuvre se divise en deux sous-variantes (le *réacteur à lit fixe simple*, le *réacteur à lit fixe parfaitement agité*) : [60]

➤ Le *réacteur à lit fixe simple* est un réacteur tubulaire dans lequel on a disposé un empilement de grains de catalyseurs¹. Ce type de réacteur est utilisé si le système réactionnel présente *un caractère de thermicité assez marqué* (surtout en cas de réaction exothermique). Ou dans le cas *des réactions de thermicité moyenne*.

➤ Le *réacteur à lit fixe parfaitement agité* est moins répandu, car il nécessite la présence d'une agitation mécanique. Son utilisation est restreinte au laboratoire car c'est un outil idéal pour effectuer des mesures cinétiques sur des grains de catalyseurs.

II-7. REACTEURS NON IDEAUX

Une façon d'aborder l'étude des réacteurs non idéaux est de les considérer, en première approximation, comme si le modèle d'écoulement était celui correspondant à un réacteur à cuve sous agitation continue ou à un réacteur à écoulement piston. Cependant, dans les réacteurs réels, le modèle d'écoulement non idéal implique une conversion mineure, donc une méthode qui permet de considérer cette perte de conversion doit être disponible. Par conséquent, un niveau d'approximation plus élevé implique l'utilisation d'informations sur la distribution du temps de séjour. Il est nécessaire de modéliser le réacteur réel avec un certain type de combinaison de réacteurs idéaux ou d'introduire de nouveaux modèles. Dans le cas des réacteurs tubulaires, il existe deux modèles qui représentent généralement le flux: le modèle de réservoirs en série et le modèle de dispersion. Dans un cas, le réacteur réel est modélisé comme une série de réacteur à cuve sous agitation continue de même taille. Dans l'autre (modèle de dispersion), une dispersion axiale se superpose au débit du piston. [53]

Dans la réalité, les hypothèses ne sont pas respectées et ceci d'autant plus si le réacteur est grand. Ainsi dans un réacteur de plusieurs milliers de litres, la température n'est pas uniforme, ce

¹- **Catalyse** : C'est une espèce chimique qui permet la mise en œuvre de la *catalyse*

qui engendre des profils de concentrations, car la vitesse de réaction, dépendante de la température, n'est pas uniforme dans la masse réactionnelle.

Afin de mesurer l'idéalité d'un réacteur, il existe une technique, la distribution de temps de séjour (DTS). Cette technique permet, via la mesure de la concentration d'un traceur à différents endroits du réacteur, de comparer un réacteur avec les modèles ci-dessus et le cas échéant de corriger le modèle pour tenir compte des déviations.

II-7-1. REACTEUR TUBULAIRE AVEC BYPASS

Parfois, des conditions existent qui font que les performances d'un réacteur continu s'écartent des deux cas idéaux. Par exemple, considérons le réacteur catalytique illustré à la figure II.21.

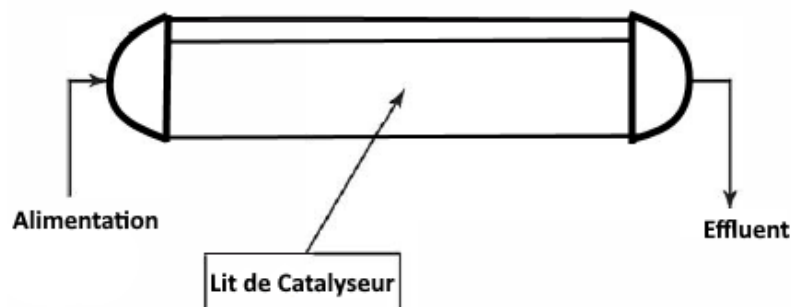


Figure II.20 : Réacteur tubulaire garni avec un espace vide au-dessus de la région contenant le catalyseur.

Le lit de catalyseur n'occupe qu'une partie de la section transversale normale à l'écoulement. Une partie du fluide s'écoule à travers le lit de catalyseur, mais une partie "contourne" le lit, s'écoulant à travers l'espace vide au sommet du réacteur. Même si le volume non emballé au sommet du réacteur est assez petite, une partie importante du flux peut contourner le lit de catalyseur car la résistance au frottement est beaucoup plus grande dans la région garnie que dans la région non emballée. Soit dit en passant, la situation décrite ci-dessus fournit une raison impérieuse de ne jamais monter un réacteur à lit garni en position horizontale. Même si le réacteur est initialement parfaitement emballé, le lit de catalyseur peut se déposer avec le temps et créer un court-circuit tel que celui illustré ci-dessus. De plus, si le réacteur est de taille importante, c'est-à-dire une usine pilote ou un réacteur commercial, l'obtention d'un garnissage parfait est initialement plus facile à dire qu'à faire. Ni le modèle du réacteur continu à piston ni le modèle du réacteur continu agité ne fourniront une description raisonnable du réacteur de la figure II.20. Essentiellement, il y a deux "réacteurs" en parallèle, dont l'un ne produit aucune réaction en raison de l'absence de catalyseur. [61]

II-7-2. REACTEUR AGITE AVEC MELANGE INCOMPLET

Prenons le réacteur illustré à la figure II.21. Le rapport longueur/diamètre de ce réacteur agité est relativement élevé. Le système d'agitation est tel que la région inférieure, où la charge liquide entre, est intensément mélangée. Il n'y a pas d'agitation mécanique en haut de réacteur. La section inférieure se comporte comme un réacteur continu agité. Cependant, l'écoulement et le mélange dans la section supérieure sont essentiellement non caractérisés. Le liquide doit s'écouler à travers la région au-dessus de l'agitateur supérieur car le fluide qui entre dans le réacteur en bas doit sortir

par la sortie près du haut. Cependant, la nature de l'écoulement et du mélange au-dessus de l'agitateur supérieur est difficile à caractériser. En l'absence d'agitation mécanique, il n'y a aucune raison de supposer que la région supérieure est bien mélangée. De plus, il n'y a aucune raison de supposer que la région au-dessus de l'agitateur supérieur est un réacteur continu à piston idéal. En fait, un calcul du nombre de Reynolds¹ pourrait même suggérer que la région supérieure était en écoulement laminaire. À première vue, cet exemple peut sembler un peu absurde. Un bon ingénieur concevrait-il un réacteur avec toute l'agitation vers le bas et aucune vers le haut? Probablement pas. Cependant, les composants internes d'un réacteur peuvent changer de position au fil du temps, parfois très rapidement, lorsque le réacteur démarre et s'arrête et que les conditions de fonctionnement sont ajustées. Il se peut que l'agitateur supérieur soit dans la bonne position au jour 1, mais qu'il ait progressivement (ou soudainement) descendu dans l'arbre, au point où il n'était plus efficace pour agiter la région supérieure du réacteur. [52]

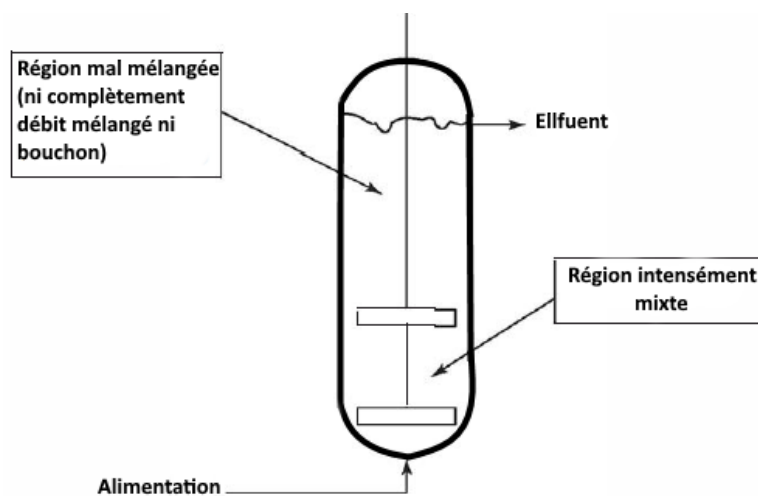


Figure II.21 : Réacteur agité avec des régions complètement mélangées et partiellement mélangées.

II-7-3. REACTEUR TUBULAIRE A FLUX LAMINAIRE

Les deux exemples précédents concernaient des réacteurs dont les écarts par rapport à l'idéalité étaient dus à des défauts de conception et/ou de construction. Comme dernier exemple, considérons un cas où l'écart par rapport au comportement idéal est une conséquence inévitable de la nature de l'écoulement à travers le réacteur.

Imaginez un fluide traversant et réagissant dans un tube cylindrique. Si le nombre de Reynolds est très élevé, le débit sera très turbulent et le comportement du réacteur devrait se rapprocher de celui d'un réacteur continu à piston idéal, à moins qu'il n'y ait des gradients radiaux de température et de concentration importants résultant, par exemple, d'un transfert de chaleur à travers la paroi du réacteur. Cependant, le fluide s'écoulant à travers le réacteur peut avoir une viscosité élevée, ou le débit peut être très faible, ou le diamètre du tube peut être très petit. La dernière condition se produit inévitablement dans les réacteurs dits microfluidiques. Lorsque le nombre de Reynolds est calculé pour ces cas, il se peut que l'écoulement soit en régime laminaire.

¹- Le Nombre de Reynolds : C'est un nombre sans dimension utilisé en mécanique des fluides.

En écoulement laminaire¹, le profil de vitesse à travers le diamètre du tube n'est pas plat. Si le fluide est newtonien et qu'il n'y a pas de variations radiales de température ou de concentration, le profil de vitesse sera parabolique. En flux laminaire, il y aura des gradients de concentration radiaux à tout point le long de l'axe du tube, car la vitesse du fluide au niveau de la paroi s'approche de zéro, tandis que la vitesse au centre du tube est maximale. Le fluide à la paroi du tube passe longtemps dans le réacteur. Par conséquent, la concentration de réactif est relativement faible dans cette région. Le fluide à la ligne centrale du tube à la vitesse la plus élevée, de sorte que la concentration en réactif est relativement élevée à cette position. De manière similaire, la température peut varier avec la position radiale, même si le réacteur est adiabatique. Si la réaction est exothermique, la température proche de la paroi sera relativement élevée, car la conversion des réactifs est élevée dans cette région. Inversement, la température sera relativement basse au centre du tube, où le temps de séjour et la conversion des réactifs sont les plus faibles. La situation est représentée schématiquement dans la figure II.22. [61]

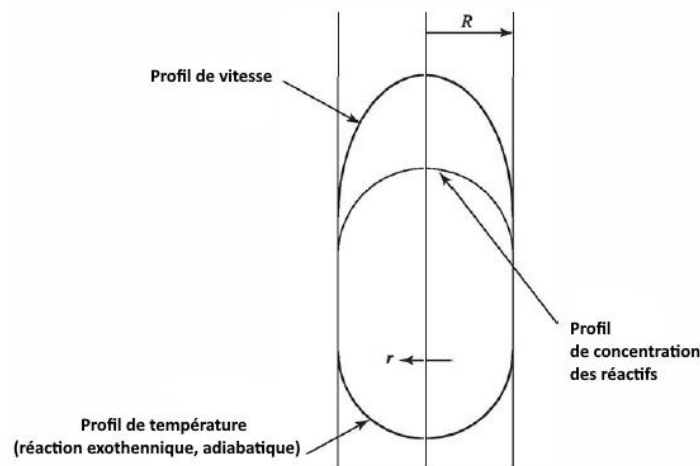


Figure II.22 : Réacteur tubulaire à flux laminaire.

La forme exacte de ces profils dépendra d'un certain nombre de facteurs, par exemple la vitesse de réaction, le changement d'enthalpie lors de la réaction et la sensibilité de la viscosité du fluide à la température. Cependant, le comportement d'un réacteur tubulaire à flux laminaire est très différent de celui d'un réacteur à écoulement piston idéal. Nous espérons que la discussion ci-dessus a établi que chaque réacteur continu n'est pas un réacteur continu agité ou un réacteur continu à piston.

II-8. AUTRES REACTEURS

II-8-1. REACTEUR AVEC RECYCLAGE

Il s'agit en général d'un réacteur à écoulement piston dont une partie du flux de sortie est réinjectée dans le réacteur par mélange avec le flux d'entrée. Ce type de réacteur est couramment utilisé lorsque la conversion est faible dans le réacteur.

Un réacteur de recyclage est un modèle mathématique décrivant un réacteur à écoulement piston stable où une partie de la sortie est recyclée vers l'entrée, comme le montre schématiquement la figure II.23. Bien que cette configuration de réacteur soit rarement utilisée dans la pratique, le

¹- **Écoulement laminaire** : C'est le mode d'écoulement d'un fluide où l'ensemble du fluide s'écoule plus ou moins dans la même direction.

modèle de réacteur de recyclage nous permet d'examiner l'effet du mélange sur les opérations de réacteurs. Dans certains cas, le réacteur de recyclage est un élément d'un modèle de réacteur complexe. Ci-dessous, nous analysons le fonctionnement d'un réacteur de recyclage avec plusieurs réactions chimiques, dérivons ses équations de conception et discutons de la façon de les résoudre. Pour dériver l'équation de conception d'un réacteur de recyclage, nous considérons un élément de réacteur différentiel, dV , et écrivons une équation d'équilibre des espèces dessus pour les espèces j : [62]

$$dF_j = (r_j)dV \quad (II.64)$$

Nous suivons la même procédure que celle utilisée pour dériver l'équation de conception d'un réacteur à écoulement piston et obtenir :

$$\frac{d\dot{X}_m}{dV} = r_m + \sum_K^{n_D} \alpha_{Km} r_k \quad (II.65)$$

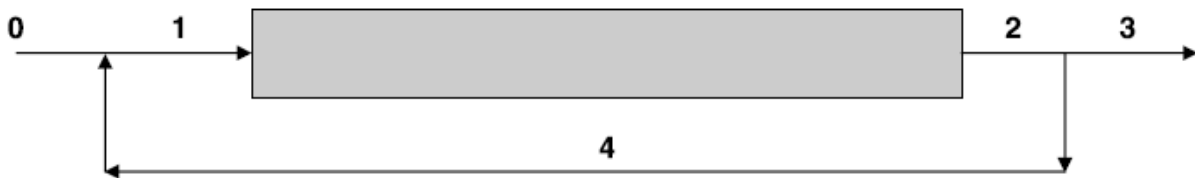


Figure II.23 : Réacteur avec recyclage

où X_m est l'étendue par unité de temps de la même réaction indépendante de l'entrée du réacteur à un point donné du réacteur. Il s'agit de l'équation de conception différentielle d'un réacteur de recyclage, écrite pour la même réaction chimique indépendante. Notez que l'équation II.44 est identique à l'équation de conception d'un réacteur à écoulement piston. La principale différence entre le réacteur de recyclage et un réacteur à écoulement piston réside dans la façon dont le débit volumétrique et les concentrations des espèces varient le long du réacteur. Par conséquent, pour résoudre les équations de conception, nous devons exprimer ces quantités en termes d'étendue des réactions indépendantes. L'entrée du réacteur étant affectée par la sortie, notons X_{mout} l'étendue par unité de temps de la même réaction indépendante dans l'ensemble du réacteur. Pour réduire l'équation de conception à une forme sans dimension, nous sélectionnons le flux d'alimentation vers le système (**flux 0**) comme flux de référence et définissons une étendue sans dimension de la même réaction indépendante par :

$$Z_m = \frac{\dot{X}_m}{(F_{tot})_0} \quad (II.66)$$

où $(F_{tot})_0 = (V_0 C_0)$ est le débit molaire total du système de référence, V_0 est son débit volumétrique et C_0 est la concentration de référence. Nous définissons un espace-temps sans dimension par :

$$\tau = \frac{V}{v_0 t_{er}} \quad (II.67)$$

Différenciation des égaliseurs II.66 et II.67.

$$d\dot{X}_m = (F_{tot})_0 dZ_m \quad (II.68)$$

$$dV = (v_0 t_{er}) d\tau \quad (\text{II.69})$$

et en les substituant dans l'équation. (II.65), l'équation de conception se réduit à :

$$\frac{dZ_m}{d\tau} = \left(r_m + \sum_K^{n_D} \alpha_{Km} r_k \right) \left(\frac{t_{cr}}{c_0} \right) \quad (\text{II.70})$$

L'équation (II.70)est l'équation de conception sans dimension d'un réacteur de recyclage, écrite pour la même réaction indépendante. Pour décrire le fonctionnement d'un réacteur de recyclage avec de multiples réactions chimiques.

Pour résoudre l'équation. (II.70), nous devons exprimer les vitesses de réaction en termes d'étendue des réactions indépendantes. Nous le faisons en exprimant le débit volumétrique local et les débits molaires locaux de tous les réactifs en termes de Z_m 'S et en calculant les concentrations des espèces locales. Utilisation des égaliseurs, le débit molaire local des espèces j en tout point du réacteur.

II-8-2. CASCADE DE REACTEURS

Ce type de réacteur est caractérisé par une succession de réacteurs (plusieurs réacteurs continus ou un duo réacteur continu-réacteur à écoulement piston. Le flux de sortie du premier réacteur sert de flux d'entrée au second réacteur et ainsi de suite. Cette configuration permet d'atteindre des conversions très élevés. Les réacteurs peuvent s'associer en série ou en parallèle. [55].

Ce type de réacteur est caractérisé par une succession de réacteurs (plusieurs réacteurs continus ou un duo réacteur continu-réacteur à écoulement piston. Le flux de sortie du premier réacteur sert de flux d'entrée au second réacteur et ainsi de suite. Cette configuration permet d'atteindre des conversions très élevés.

II-9. CONCLUSION

Ce travail entre dans le cadre général de la conduite des réacteurs idéaux utilisés comme modèles références afin de concevoir le modelé standard de réacteur indispensable dans le domaine de la chimie fine et de spécialités, car généralement les réacteur se comporte rarement comme prévu , donc afin d'éviter tous écoulement ; ce qui en résulte que les performances d'un réacteur réel s'éloignent de celle prédite, donc l'usage d'un simulateur et primordial dans le but de concevoir un réacteur optimale .

Les données collectées nous ont permis d'élaborer des bilans de matière et de chaleur en régime transitoire sur le réacteur et sa double enveloppe, sur la boucle thermique comportant le crayon chauffant, les échangeurs et les conduites qui jouent un rôle important par le retard qu'elles causent et les pertes avec l'extérieur. Ces bilans nous conduisent à avoir un système d'équations différentielles ordinaires et chaque équation correspond à une variable différentielle. Tout en tenant compte des entrée-sorties du système avec les hypothèses nécessaires. Ainsi que de comprendre l'influence de quelques paramètres tels que la capacité calorifique du mélange réactionnel, l'énergie d'activation et la puissance de chauffe sur les performances d'un réacteur.

Les réacteurs idéaux se divisent en trois grandes classes ; Réacteurs parfaitement agité fermés (ou discontinus), Réacteurs parfaitement agité ouverts (ou continus), Réacteurs en

écoulement piston, selon le type d'introduction des réactifs et le recueillement du produit. et les réacteurs puisque ils sont conçus pour réaliser des transformation chimique il existe toujours un faible risque de danger pour les installation et le personnel qui le manipule ces dans ce but la que Les Facteurs clés pour la conception sûre des réacteurs discontinus résident dans la détermination des données pertinentes pour la sûreté du réacteur et de l'installation en même temps , Afin de réaliser par la suite un réacteur réel performant et optimale qui répond au besoin de l'installation.

CHAPITRE III
RISQUES ET DANGERS LIES A
L'EMBALLEMENT THERMIQUE

III-1. INTRODUCTION

Dans le cadre de *la sécurité de la réaction chimique*, en vertu des énergies considérables qu'elle implique, peut mener, si elle est conduite de manière non contrôlée, à des accidents extrêmement graves, comme des explosions, qui peuvent être mortelles.

Paradoxalement, ce sont aussi ces événements dramatiques qui ont contribué au développement et à la valorisation de ce qu'on peut appeler aujourd'hui la science de la sécurité. Parmi les cas les plus marquants, citons celui de la destruction de l'unité d'oxydation de *l'usine de Flixborough*, le nuage toxique de dioxine dispersé sur la commune de *Seveso*, où une pollution majeure à la dioxine fut provoquée par l'emballement d'un réacteur.

En raison de tels accidents survenus par le passé, le public perçoit bien souvent l'industrie chimique comme une menace importante pour son environnement. La sécurité des procédés chimiques, et en particulier celle des réacteurs est de nos jours une préoccupation majeure de cette industrie.

De manière générale, l'accident survient lorsque la chaleur produite par la réaction chimique ne peut plus être intégralement évacuée par le système de refroidissement, ce qui provoque une accumulation d'énergie, sous forme d'augmentation de température et de pression, qui peut mener à l'explosion.

Une évaluation du danger est nécessaire pour chaque étape du procédé, de l'arrivée des réactifs jusqu'au transport des produits, en passant par leur conditionnement. Certains accidents majeurs ont par exemple été provoqués par des stockages mal dimensionnés ou défectueux, comme la catastrophe de *Bhopal* où il y a eu 4000 victimes et 200.000 blessés de ce désastre ou encore l'explosion de *l'usine AZF* à Toulouse restent gravés dans la mémoire collective.

Quant à *l'effet de la taille sur la sécurité des réactions chimiques*, les problèmes de sécurité liés à l'énergie libérée par les réactions chimiques ne surviennent pas forcément au laboratoire, mais apparaissent plus tard lors du passage à l'échelle industrielle. Le changement du rapport surface sur volume explique cet état de fait.

L'énergie libérée par une réaction est proportionnelle à la quantité de réactif, ou en d'autres termes, celui de la masse réactionnelle. L'évacuation de la chaleur dégagée par la réaction passe par la surface d'échange (manteau du réacteur, paroi du silo, etc.). Comme le volume augmente au cube de la taille caractéristique, alors que la surface augmente seulement avec le carré, le rapport surface sur volume diminue proportionnellement à la taille.

Ainsi si l'on multiplie l'arête d'un cube par 10, on multiplie son volume par 1000 et sa surface par 100, et donc son rapport surface sur volume diminue d'un facteur 10. Ainsi s'il est relativement facile d'évacuer la chaleur produite dans un petit volume, il est bien plus difficile de refroidir un réacteur de taille industrielle.

Le risque est inhérent à l'activité industrielle. Ce sont les différentes catastrophes industrielles apparues à partir de la deuxième moitié du XX^e siècle qui ont marqué l'opinion publique. Ces catastrophes ont engendré une image négative des procédés chimiques en démontrant à quel point les accidents liés à ce type d'industrie pouvaient être destructeurs.

Les acteurs de la sécurité cherchent aujourd'hui encore à tirer les leçons des erreurs du passé.

Le risque industriel peut être défini comme étant la combinaison de la fréquence d'occurrence d'un événement redouté et de la gravité de ses conséquences sur des éléments vulnérables. Parmi c'est accident ton redoute l'explosion thermique l'un des pires scenarios engendrer par le phénomène d'explosion thermique. Un évènement redouté d'importance majeure résultant du à la perte de contrôle de la température d'une substance chimique, d'un mélange de réactifs et de produits ou d'un procédé dans une enceinte.

C'est pour cela que l'étude et l'analyse des dangers et des risques industriels est primordial, afin d'éviter cet évènement redouté et d'identifier ces sources et les situations pouvant l'engendrer et de suite porter atteinte sur les personnes, les installations et l'environnement.

III-2. CAUSES D'EMBALLLEMENT THERMIQUE

III-2-1. DIFFERENTES CAUSES

Le phénomène d'emballement thermique comme définit précédemment correspond à la perte de contrôle de la température d'une installation contenant une substance chimique ou un milieu réactionnel. Cette évolution de la température est due à des phénomènes exothermiques tels que des transformations chimiques ou physiques, et il est toujours le résultat de l'élimination insuffisante de l'énergie générée dans le réacteur par ces phénomènes.

Donc Les accidents liés aux emballements thermiques de réaction se produisent quand un ensemble de conditions se trouvent remplies (scénario). Donc Ce phénomène peut être initié par plusieurs situations : [23]

- Réaction en elle-même (nature) ;
- Produits instables (produits mis en jeu) ;
- Déviations de la réaction (déviations possibles du système réactionnel).

III-2-1-1. REACTION EN ELLE-MEME

Certaines réactions dont l'énergie d'activation est élevée et dont l'exothermicité est élevée sont évidemment plus sensibles.

Ce sont par exemple les réactions de : [6]

- Nitrations organiques,
- Sulfonations,
- Polymérisations,
- Oxydations,
- Hydrogénations,
- Halogénations,
- Péroxydations,
- Epoxydations,
- Ethoxylations...

III-2-1-2. PRODUITS INSTABLES

Certains produits sont instables ou présentent des risques de décomposition auto-catalytique comme les peroxydes organiques. Le stockage, dans sa conception, est d'une grande importance pour contrôler tout risque d'emballement.

D'autres produits sont susceptibles de se décomposer sous l'action d'une impureté, d'une pollution ou d'une entrée d'eau etc. [4]

III-2-1-3. DEVIATIONS DE LA REACTION

Ces déviations sont nombreuses. Elles peuvent avoir pour origine des erreurs de dosage ou de réactifs et également avoir pour origine des défaillances mécaniques telles que l'arrêt de l'agitation, du refroidissement ou une défaillance des systèmes de contrôle ou de mesure. [6]

III-2-2. CAUSES DES PRINCIPAUX ACCIDENTS SURVENUS LES 25 DERNIERES ANNEES (*Étude réalisée par l'INERIS et le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, DPPR / SEI / BARPI.*)

Les causes des principaux accidents survenus ces 25 dernières années sont :

- 20,5 % : erreur de chargement des réactifs ;
- 16,5 % : mauvaise maîtrise de la température ;
- 15 % : maintenance imparfaite ;
- 13,5 % : manque de connaissance du procédé ;
- 12 % : problème d'agitation ;
- 11 % : erreur individuelle ;
- 6,5 % : manque de contrôle de formulations des réactifs ;
- 3,5 % : manque de connaissance du domaine de sécurité du procédé ;
- 1,5 % : mélange de produits incompatibles.

III-2-2-1. ACCIDENTOLOGIE

L'importance du retour d'expérience dans le domaine de la sécurité est bien connue. L'emballement de réaction représente 26,5 % des accidents recensés dans le monde, au cours de la période 1960-2000, dans le domaine de la pétrochimie. L'étude des accidents qui ont eu lieu par le passé est particulièrement intéressante, dans le cas du risque thermique, dans la mesure où elle aide à identifier les facteurs d'influence qui gouvernent le phénomène.

Pour illustrer ce point nous donnons quelques éléments relatifs à des accidents industriels bien connus.

III-2-2-1-A. CIRCONSTANCES D'ACCIDENT DE SEVESO ET LES ENSEIGNEMENTS TIRES DE CET ACCIDENT

1- CIRCONSTANCES

L'usine d'ICMESA, située à 12 km de Milan (Italie), produit du 2, 4, 5 trichlorophénol, agent bactéricide utilisé dans la formulation de dentifrice et de talc. Ce produit est obtenu par hydrolyse alcaline du 1, 2, 4, 5 tetra-chlorobenzène en présence de soude caustique et d'un mélange d'éthylène glycol et de xylène. Cette réaction est connue pour avoir déjà occasionné des accidents sérieux.

Un emballement de réaction a lieu dans le réacteur le 10 juillet 1976 alors que la réaction principale d'hydrolyse alcaline est terminée et que la masse réactionnelle est laissée en attente pour le week-end. Cet événement conduit à une mise en pression du réacteur, à une rupture du disque et à une dispersion de la masse réactionnelle par une conduite ouverte en toiture.

Au moment de l'accident, le réacteur contient environ 5 tonnes de masse réactionnelle mais aussi environ 1 kg d'un produit hautement toxique : la 2, 3, 7,8-tetra-chloro-di-benzo-p-dioxine, connue sous le nom de dioxine.

Dans les jours qui suivent 447 personnes sont soignées pour des brûlures caustiques. Dans le mois suivant des symptômes de chloracnée liés à l'empoisonnement par la dioxine sont identifiés chez 187 personnes. L'usine paie 650 MF en dépollution et indemnisation. En 1983, les responsables sont condamnés à des peines d'emprisonnement avec sursis de 2,5 à 5 ans. [63]

2- ACCIDENT

Le réacteur est chargé dans l'après-midi du 9 juillet. Pendant la nuit du 9 au 10 juillet, la température monte jusqu'à 136 °C et le xylène est distillé. La distillation sous vide de l'éthylène glycol est ensuite démarrée puis interrompue après 1 heure 3/4. En fin de poste, à 5 heures, (alors que 15 % du solvant distillé), le chauffage est arrêté et la pression atmosphérique est rétablie. L'agitation est maintenue 15 minutes supplémentaires et le réacteur est laissé avec son contenant dans des conditions « sûres » à 158 °C.

L'accident se produit sept heures et demie plus tard ... A 12 h37, le disque du réacteur se rompt. Un nuage contenant de la dioxine, sous-produit de la réaction est émis à l'atmosphère. A la suite de l'accident, 736 personnes sont évacuées et 2000 personnes sont soumises à prélèvements sanguins.

3- ENSEIGNEMENTS TIRES

La leçon tirée de cet accident, c'est que le niveau de liquide dans le réacteur est moins haut que les épingles du système de chauffage du réacteur. La température de paroi au-dessus de la surface de liquide peut alors atteindre les 230 °C. Lors de l'arrêt de chauffe, la paroi non baignée par le liquide se refroidit moins vite, induisant à cet endroit des réactions susceptibles de produire des composés gazeux très toxiques dont la (TCDD).

Quant aux enseignements tirés de cet accident se résume en terme de conclusions d'une étude menée sur les causes de l'accident qui indiquent que :

- Des mélanges contenant plus de 85 % de la quantité de solvant initial n'auraient pas conduit à un emballement ;
- L'énergie d'activation de la réaction n'a pu être obtenue que de façon très « marginale » ;

- Avec une période d'agitation un peu plus longue ou un peu plus de solvant restant, l'accident aurait pu être évité.

L'emballement de la réaction survient après que l'on ait laissé le mélange réactionnel au repos dans le réacteur, à température du procédé et après évaporation des solvants. Le disque de rupture n'a pas été dimensionné sur un scénario d'emballement de réaction. La protection du réacteur est seulement conçue pour le protéger des surpressions lors du transfert de la masse réactionnelle sous pression d'azote. Il n'y a pas de réservoir de rétention sur la ligne d'évent. [64]

Il est fréquent dans les installations multi-produites que les systèmes de décharge de pression soient définis sur des scénarios indépendants de l'emballement thermique :

- Cas d'incendie ;
- Cas de surchauffe.

Ceux-ci ne nécessitent pas de dispositifs de rétention en ligne. Lorsqu'une réaction d'emballement survient, il y a alors dispersion d'un flux bi-phasique dans le voisinage. Il est donc important d'examiner, dans une hypothèse d'emballement de réaction, s'il ne convient pas d'interposer au moins une rétention sur la ligne de décharge du réacteur.

III-2-2-1-B. CIRCONSTANCES DE L'ACCIDENT DE BHOPAL ET LES ENSEIGNEMENTS TIRES DE CET ACCIDENT

1- CIRCONSTANCES

Le scénario qui a conduit à ce désastre est finalement assez banal. Il s'agit d'un emballement de réaction lié à l'introduction d'eau dans un réservoir contenant de l'isocyanate de méthyle (MIC). Le MIC est extrêmement toxique. A titre de comparaison il est plus toxique que le phosgène ou l'acide cyanhydrique. Le MIC est aussi très réactif. Il donne lieu à une réaction de polymérisation exothermique catalysée par les métaux. Cette réaction est inhibée par le phosgène. Le MIC réagit aussi avec l'eau en donnant une réaction de condensation avec élimination de CO₂.

La dispersion dans l'environnement, le 3 décembre 1984 d'un nuage contenant du MIC a conduit à la plus grande catastrophe industrielle de l'histoire avec au moins 2 000 morts et 10 000 personnes sérieusement blessées (certaines sources donnent des nombres très supérieurs). Aucun des employés présents sur le site n'a été tué et seulement l'un d'eux a été blessé. [4]

2- ACCIDENT

Le système de maintien à basse température est hors service depuis le mois de juin et l'alarme de température haute est déconnectée. Le système de production d'azote ne fonctionne plus depuis le mois d'octobre et donc le ciel du réservoir est à pression atmosphérique depuis cette date. Environ 500 kg d'eau sont introduits de façon intempestive dans le réservoir qui contient environ 43 tonnes de MIC. Cette eau réagit rapidement avec le phosgène présent qui sert à la stabilisation du MIC contre la polymérisation spontanée. L'eau réagit ensuite avec le MIC, produisant du CO₂ responsable de l'augmentation de la pression dans le réservoir. Cette réaction contribue aussi à élever la température jusqu'à provoquer la réaction violente de polymérisation du MIC. Celle-ci produit une élévation de la pression relative jusqu'à 12 bars, bien que la vanne de purge soit

ouverte. Cette pression correspond à trois fois la valeur de pression à laquelle les réservoirs sont éprouvés. La température maximale atteinte est évaluée à 250 °C. [64]

Environ 2/3 du MIC initialement présent est dispersé dans l'atmosphère. A Bhopal, les performances du scrubber étaient insuffisantes pour neutraliser une émission accidentelle puisque la quantité de soude qu'il contenait ne pouvait neutraliser que 3,5 des 30 tonnes de MIC déchargées. La torche était hors service. Il n'était toutefois pas sûr qu'elle ait pu absorber un débit de 15 à 20 tonnes de MIC par heure.

3- ENSEIGNEMENTS TIRES

L'enseignement tiré de ce terrible accident, c'est que la production de très grandes quantités d'un produit toxique avait été évitée et si le site avait été éloigné d'une zone urbaine, les conséquences auraient été mineures. La possibilité de stocker d'aussi grandes quantités de MIC (135 tonnes au total pour 45 jours de consommation en production de Sevin) est une erreur importante de conception du procédé. Le seuil admis par la Directive européenne était alors d'une tonne.

On remarque aussi que les différents éléments qui contribuent à la sécurité de l'installation ne sont pas dimensionnés pour pallier les conditions accidentelles : le dispositif de réfrigération (même en service) ne peut pas évacuer la chaleur de l'exo-thermie initiale et le scrubber (La masse réactionnelle finement divisée et pulvérisée : Matière en suspension) n'est dimensionné que pour une utilisation en exploitation courante. Il n'y a pas non plus de rétention sur la ligne d'évent.

Il est miraculeux que les réservoirs n'aient pas explosé car ils n'étaient pas dimensionnés pour supporter la pression atteinte. En cas d'explosion, les réservoirs voisins auraient pu être endommagés.

Au total, si les concepteurs du procédé avaient convenablement dimensionné les éléments de sécurité nécessaires à la situation accidentelle, les coûts induits les auraient sûrement amenés à remettre en cause les solutions techniques choisies.

III-2-2-1-C.CIRCONSTANCES ACCIDENT DE GRIESHEIM ET LES ENSEIGNEMENTS TIRES DE CET ACCIDENT

1- CIRCONSTANCES

Le 22 février 1993, un emballement de réaction se produit dans l'usine de Griesheim, de la société Hoechst AG, au cours duquel approximativement 11,8 tonnes de mélange réactionnel contenant principalement des chloro nitroarènes sont rejetées par une soupape. Le rejet diphasique, sous forme d'aérosol, est entraîné par le vent du Nord et dispersé sur la partie sud de l'usine, les rives de la rivière Le MAIN et deux villages de la banlieue de Franckfort, Schwanheim et Goldstein. La surface touchée par le dépôt jaune est de 300 000 m². De nombreux habitants des zones touchées se plaignent d'irritations aux yeux et aux muqueuses ainsi que de maux de têtes et de nausées. Les conclusions des différentes enquêtes et expertises sont les suivantes :

- L'exposition n'a pas été suffisante pour causer des effets toxiques importants;
- Bien que des composés potentiellement cancérigènes aient été émis, il n'y pas eu d'augmentation mesurable du taux d'apparition de tumeurs. [64]

2- ACCIDENT

Après fermeture du trou d'homme, au démarrage de la coulée, l'agitateur n'est pas remis en route. Alors qu'en conditions normales, le réacteur doit être refroidi par la double enveloppe pour obtenir les conditions de température souhaitées, il est ici chauffé. En fin de coulée, lors d'un contrôle l'agitateur est mis en marche alors que l'accumulation de réactifs est importante. Ceci produit l'emballement de réaction. La température du réacteur atteint au moins 160 °C et la pression 16 bars relatifs, valeur d'ouverture de la soupape. Le mélange réactionnel est entraîné et rejeté à l'extérieur.

4- ENSEIGNEMENTS TIRES

Cet accident nous a permis de comprendre qu'une réaction qui fait intervenir un produit nitré en conditions alcalines doit être considérée comme critique car sa stabilité se trouve alors fortement abaissée. Dans un système semi batch susceptible de donner lieu à emballement thermique, le bon fonctionnement de l'agitation doit être contrôlé en permanence, de préférence par mesure de la puissance électrique consommée. Des automatismes doivent asservir les actions.

La soupape de sécurité, qui n'était pas dimensionnée pour le scénario, a quand même correctement fonctionné, mais il n'y avait pas de système d'arrêt des effluents en aval. Les produits secondaires de décomposition qui sont formés lors d'un emballement de réaction sont très différents du produit normalement fabriqué (c'est aussi le cas de l'accident de Seveso). Leur toxicité doit être connue et la nécessité de prévoir une rétention sur la ligne d'évent doit être discuté en tenant compte de la nature de ces produits.

Le retour d'expérience sur les procédés d'un même type n'a pas été exploité. Cet accident a eu des implications importantes tant pour l'exploitant que sur la réglementation allemande en la matière.

III-3. PHENOMENES D'EMBALLEMENT THERMIQUE

L'emballement thermique est un phénomène bien connu en génie des procédés. D'une façon générale, il est défini comme étant « la conséquence de la perte de contrôle de la température d'une substance chimique, d'un mélange de réactifs et de produits ou d'un procédé dans une enceinte ». Au niveau d'une batterie, on assiste à un emballement thermique lorsque l'énergie dégagée par les réactions exothermiques qui surviennent à l'intérieur de celle-ci, excède la capacité à la dissiper à l'extérieur. Ce déséquilibre thermique conduit à une montée de température interne, qui active une cascade de réactions chimiques et diffusionnelles, provoquant un emballement thermique du réacteur. [18]

Dix dérives de procédés ont été recensées par l'UIC (1992), mais l'emballement thermique homogène par excès de température reste à ce jour le plus connu et le plus étudié.

Bien que les causes puissent être multiples, ce phénomène apparaît le plus souvent suite à une dérive du procédé de type défaillance du système de refroidissement.

Nikolay Semenov fut le premier à aborder cette problématique en confrontant sur le même diagramme le flux de chaleur dégagé par une réaction chimique et le flux de chaleur échangé entre

le fluide de refroidissement et le milieu réactionnel à travers la paroi du réacteur dans lequel s'effectue cette synthèse. [19]

Depuis, ce modèle a largement été repris, complété et formalisé autour d'un diagramme qui représente l'évolution de la température du milieu réactionnel en cas de dérive (Voir Figure III.1). Cette figure met en évidence un certain nombre de paramètres qui permettent d'évaluer la criticité des scénarios envisagés (Gygax, 1988 ; Serra, 1997 ; Eissen, 2003).

III-4. RISQUE D'EMBALLEMENT THERMIQUE

III-4-1. INTRODUCTION

Lorsque la chaleur produite au cours d'une réaction chimique, voulue ou non, ne peut plus être dissipée convenablement par l'installation dans laquelle elle est mise en œuvre, des conditions d'emballement thermique peuvent être atteintes.

Ce phénomène, bien connu des chimistes, peut se terminer par une "explosion thermique" aux conséquences parfois catastrophiques.

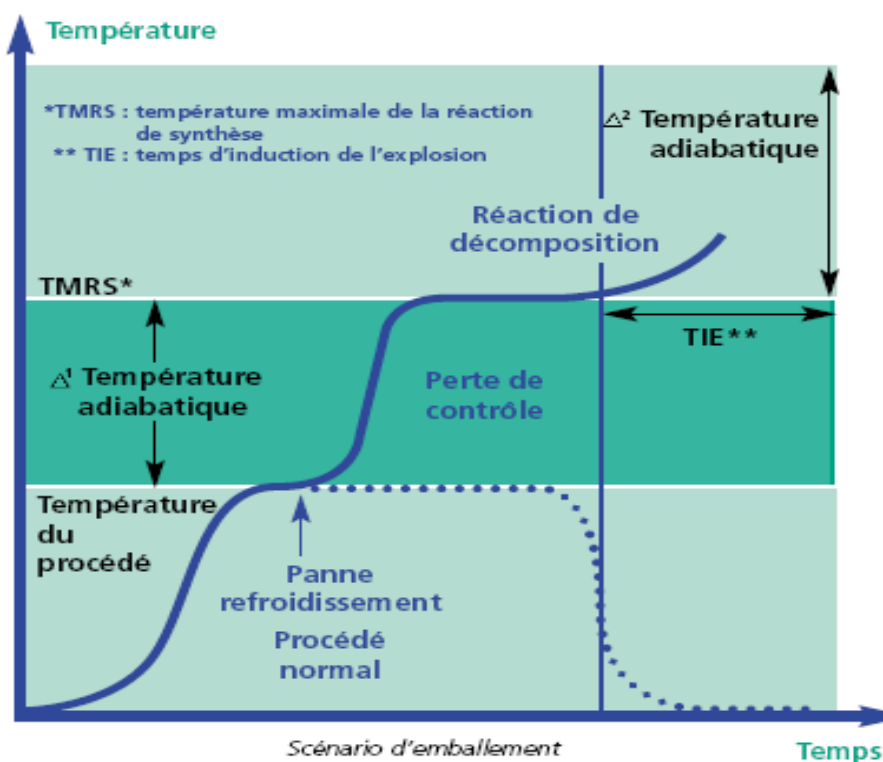


Figure III.1 : Scénario d'Emballement

III-4-2. ANALYSE DE RISQUES

Pour répondre aux exigences des législations issues de la directive 96/82/CE (SEVESO II) de 1996, de la directive 97/23/CE concernant les appareils sous pression et de la directive 98/94/CE concernant la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs, les concepteurs et les exploitants de procédés chimiques sont tenus d'en analyser les risques et de mettre en œuvre les

mesures propres à en réduire la probabilité et les effets. L'INERIS a examiné particulièrement les exigences issues de la directive SEVESO II et de sa transposition en droit français à travers le livre V titre I du code de l'environnement (législation sur les installations classées) qui demande la réalisation d'une étude de danger comme préalable à l'exploitation d'une installation soumise à autorisation. Le résultat de ce travail fait l'objet d'une série de rapports disponibles sur le site Internet de l'INERIS.

Il existe différentes méthodes d'analyse de risques adaptées aux installations industrielles. Le rapport intitulé "outils d'analyse des risques générés par une installation industrielle" décrit celles qui sont le plus couramment utilisées dans l'industrie. Parmi celles-ci, l'HAZOP semble être la méthode la mieux adaptée aux besoins de l'analyse des risques d'emballement thermique dans la mesure où elle permet de mettre en évidence les effets de la dérive des paramètres qui influencent directement le comportement de la réaction chimique, tels que la température, le débit de réactifs, l'agitation ou le refroidissement. Pour apprécier l'influence de ces paramètres, il est naturellement nécessaire de connaître les propriétés des substances mises en œuvre et leur comportement au sein du procédé. [11]

D'une façon générale, l'analyse des risques permet de croiser un ensemble d'informations relatives à la connaissance du procédé, aux risques inhérents aux produits, aux risques de mise en œuvre de réactions chimiques non désirées, ainsi qu'aux facteurs organisationnels. L'objectif est d'évaluer la gravité que représente une situation donnée et d'apprécier la probabilité que cette situation se produise. On examine ensuite l'influence des moyens de sécurité tant de prévention que de protections, qualifiées de barrières ou dispositifs de sécurité. Eventuellement des mesures supplémentaires sont préconisées. Lors de l'examen des barrières de sécurité, on en profite pour déterminer celles qui paraissent essentielles et qui seront désignées comme « éléments importants pour la sécurité ». Les situations les plus dangereuses sont identifiées comme des scénarios à modéliser pour examiner de manière quantitative leurs conséquences.

L'analyse de risques est réalisée en plusieurs étapes. La première consiste à identifier les dangers, leurs sources et les éléments qui peuvent être la cible des conséquences d'un accident. L'utilisation d'une méthode d'analyse de risques permet ensuite de décrire les scénarios d'accident et d'identifier les barrières existantes. A partir de là, le risque est estimé en termes de gravité et de probabilité. L'acceptabilité de la menace est étudiée en fonction des attentes des différentes parties prenantes : exploitant, administration, élus, riverains et public. Si le risque est jugé inacceptable des barrières supplémentaires, organisationnelles (actions régies par des procédures) ou techniques (actions régies par des alarmes et des automatismes) sont proposées afin d'aboutir à un niveau de gravité et de probabilité jugé acceptable. Dans le cadre d'une étude de dangers, il est d'usage de procéder à l'analyse en deux étapes. Une étude préliminaire des risques permet d'identifier les scénarios les plus critiques qui font ensuite l'objet d'une étude détaillée. [7]

Pour les procédés chimiques, la conduite de cette démarche d'analyse de risque ne peut être menée efficacement que si l'on dispose d'une bonne connaissance du potentiel de danger d'origine thermique. Une bibliographie importante existe dans ce domaine.

En préalable à l'analyse de risques il faut de plus disposer d'informations sur les points suivants :

- Le retour d'expérience (incidents, accidents) propre à l'installation ainsi qu'à d'autres installations du même type ;

- Les différents risques inhérents à chacun des produits mis en jeu : propriétés physiques, propriétés chimiques, toxicité, explosibilité...
- Les caractéristiques du procédé (processus opératoire, mode de contrôle, dispositifs de sécurité, capacité de refroidissement) et les déviations possibles ;
- Le mécanisme réactionnel ;
- Les caractéristiques thermocinétiques de la réaction chimique.

III-5. CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES RISQUES D'EMBALLEMENT DE REACTION

III-5-1. INTRODUCTION

L'emballlement thermique correspond à la perte de contrôle de la température d'un milieu réactionnel due à une réaction exothermique. Cette perte de contrôle de la température peut conduire à l'explosion thermique qui est caractérisée par une libération brutale d'une quantité importante d'énergie, souvent accompagnée de forte émission de gaz et/ou vapeur qui peuvent être inflammables et/ou toxiques. L'éclatement du réacteur ainsi que la combustion explosive des gaz émis peut alors entraîner, par effet de souffle, la destruction des bâtiments et la formation d'incendies secondaires pouvant aggraver les conséquences globales par effet domino.

Pour prévenir les risques d'emballlement thermique dans les procédés chimiques (emballage thermique pouvant aller jusqu'à l'explosion, éclatement de capacité et dispersion de produits dangereux) et s'en protéger (réaction exothermique, décomposition, réaction d'incompatibilité...), et ça bien que les causes puissent être multiples, ce phénomène apparaît le plus souvent suite à une dérive du procédé de type défaillance du système de refroidissement. C'est pour cela qu'il est nécessaire de caractériser les paramètres thermocinétiques stabilité des substances et mélanges, chaleur de réaction, cinétique des réactions chimiques ect...) indispensable au dimensionnement des systèmes de sécurité des procédés chimiques.

Le premier qui s'est intéressé à cette problématique fut le savant Nikolay Semenov en confrontant sur le même diagramme le flux de chaleur dégagé par une réaction chimique et le flux de chaleur échangé entre le fluide de refroidissement et le milieu réactionnel à travers la paroi du réacteur dans lequel s'effectue cette synthèse. Depuis, ce modèle a largement été repris, complété et formalisé autour d'un diagramme qui représente l'évolution de la température du milieu réactionnel en cas de dérive. Et qui met en évidence un certain nombre de paramètres qui permettent d'évaluer la criticité des scénarii envisagés.

En matière de sécurité des procédés chimiques s'appuient sur des outils méthodologiques rigoureux, une recherche active et des moyens expérimentaux. Parmi les outils spécifiquement développés pour la prévention du risque chimique, l'analyse calorimétrique est sans doute l'une des techniques les plus utilisées à l'heure actuelle. Elle correspond à différentes méthodes donnant accès à des informations utiles au regard de la sécurité des procédés chimiques :

- Comportement et évolution des milieux réactionnels en fonctionnements normaux et dégradés,
- Stabilité des milieux réactionnels aux températures obtenues lors d'un fonctionnement dégradé.
- Différents réacteurs.

III-5-2. DIAGRAMME DE SEMENOV

En théorie, le réacteur ne pourra être conduit de manière sûre, uniquement si la puissance (ou le flux de chaleur) volumique de refroidissement est supérieure ou égale à la puissance volumique dégagée par la réaction. Il est cependant important de réaliser que la puissance de refroidissement augmente linéairement avec la température, alors que celle libérée par la réaction augmente exponentiellement. La Figure III-2 illustre de manière graphique l'évolution de ces deux puissances en fonction de la température. L'évolution de la puissance de refroidissement q_c et de la puissance libérée par une réaction chimique q_r en fonction de la température au sein du réacteur

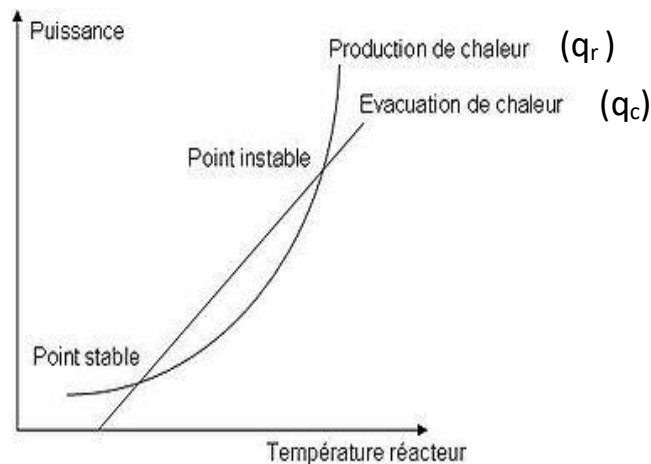


Figure III-2. L'évolution de la puissance de refroidissement q_c et de la puissance libérée par une réaction chimique q_r en fonction de la température au sein du réacteur

➤ INTERPRÉTATION GRAPHIQUE :

Un tel diagramme comme représenté en figure III.1 est appelé diagramme de Semenov. La courbe exponentielle correspond à la production de chaleur, qui suit la loi d'Arrhenius, alors que la droite, de pente UA , donne la puissance du refroidissement, qui augmente linéairement avec la différence entre la température du manteau et celle du réacteur. À noter que la puissance de refroidissement vaut zéro quand la température dans le réacteur est égale à celle du manteau caloporteur.

Un tel diagramme de Semenov montre qu'il existe deux points où la production de chaleur est égale à l'évacuation de chaleur, et où par conséquent la température reste stationnaire, puisque le terme d'accumulation de chaleur s'annule. De ces deux points, un seul est dit stable, à savoir le premier. En effet, si la température vient à augmenter à partir de ce point, l'évacuation de chaleur devient supérieure à la production, ce qui a pour conséquence de faire revenir la température à son point stationnaire (Figure III-2). La situation est similaire si la température vient subitement à baisser. Il en va du contraire pour l'autre point où la production et l'évacuation de chaleur sont égales. À partir de ce point, si la température augmente, il ne sera plus possible de maîtriser la température dans le réacteur : c'est l'emballement. On appelle par conséquent ce deuxième point **de non-retour** (Figure III-2). [4]

On peut voir qu'il est possible de repousser le point de non-retour en augmentant la pente de la droite correspondant à la puissance de refroidissement, à savoir UA , le coefficient global de transfert thermique, en essayant par exemple d'augmenter l'aire de contact.

Lors du développement d'un procédé chimique, on procède systématiquement à une étude de risque. Lors de celle-ci, on va notamment chercher à déterminer si le réacteur peut s'emballer, et chercher à déterminer le point à partir duquel l'emballement survient, appelé point de non-retour.

En premier lieu, lors de l'étude de risque, on va faire les approximations que la réaction étudiée a une cinétique d'ordre zéro, et que seul le manteau caloporteur du réacteur peut évacuer la chaleur. Ces deux approximations sont péjorantes: Elles ne font qu'aggraver le risque. En effet, si la réaction a une cinétique d'ordre supérieure à zéro, la réaction va ralentir au fur et à mesure que le réactif s'épuise, et la puissance développée par la réaction va ainsi diminuer.

Le bilan de chaleur pour un tel système s'écrit :

$$\text{Accumulation} = \text{Entrée} - \text{Sortie} + \text{Réaction}$$

Qui se simplifie en :

$$\text{Accumulation} = -\text{Sortie} + \text{Réaction}$$

Le terme « Sortie » fait référence à l'évacuation de chaleur par le manteau du réacteur, soit :

$$Q_{\text{Refroidissement}} = U \times A \times (T_r - T_c) \quad (\text{III.1})$$

*/ T_r : et T_c : Représentent la température respectivement au sein du réacteur et dans le manteau de refroidissement.

*/ U : Est le coefficient global de transfert thermique.

La puissance libérée par la réaction est donnée par :

$$Q_{\text{réaction}} = (-r) \times V \times (-\Delta H_R) \quad (\text{III-2})$$

Où

*/ $-\Delta H_R$: Est l'enthalpie de réaction, qui est négative pour une réaction exothermique. En introduisant la loi d'Arrhenius, qui donne l'accélération de la vitesse de réaction en fonction de la température

On obtient (avec l'approximation que la cinétique est d'ordre zéro) :

$$Q_{\text{réaction}} = K_0 \times C_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \times (-\Delta HR) \quad (\text{III.3})$$

Où :

*/ k_0 : Est le facteur de fréquence ;

*/ C_0 : la concentration initiale du réactif limitant, R la constante des gaz parfaits ;

*/ E_a : l'énergie d'activation.

On arrive donc à l'expression suivante pour l'accumulation de chaleur dans le réacteur :

$$Q_{\text{accumulation}} = K_0 \cdot C_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \times (-\Delta HR) - U \cdot A \cdot (T_r - t_c) \quad (\text{III.4})$$

Le réacteur ne pourra être conduit de manière sûre uniquement si la puissance de refroidissement est supérieure ou égale à la puissance dégagée la réaction. Il est cependant important de réaliser que la puissance de refroidissement augmente linéairement avec la température, alors que celle libérée par la réaction augmente exponentiellement.

Cela est illustré bien de manière graphique, en traçant l'évolution de ces deux puissances en fonction de la température (voir Figure III.2).

III-5-3. ESTIMATION RAPIDE DU DANGER D'UNE REACTION : MONTEE EN TEMPERATURE ADIABATIQUE

On procède généralement au calcul de la montée en température adiabatique afin d'estimer en première approximation le niveau de gravité d'un emballement de réaction. On utilise pour cela un système adiabatique, où toute l'énergie libérée par la réaction va se retrouver sous forme d'augmentation de température : [35]

Augmentation de température = Energie produite par la réaction

$$C_p \times \Delta T_{ad} = C_{A,0} \times V \times (-\Delta H_R) \quad (\text{III.5})$$

Où :

- */ C_p : Capacité thermique de la masse réactionnelle ;
- */ ΔT_{ad} : Variation de la température adiabatique ;
- */ ΔH_R : Enthalpie de réaction.

En connaissant l'enthalpie de réaction on peut ainsi estimer l'augmentation de température dans un cas adiabatique. Si celle-là vaut plus que 100 °C, la situation est potentiellement très grave. Si la montée en température est inférieure à 50 °C, la gravité est considérée comme faible.

Mais cette règle est à prendre avec précaution, car on n'estime que l'augmentation de température due à la réaction attendue. En général, plus la température est élevée plus le risque de voir une réaction secondaire ou de décomposition démarrer est grand et ces réactions non-désirées sont des sources de chaleur supplémentaires.

III-5-4. SCENARIO D'EMBALLEMENT THERMIQUE

On considère une réaction exothermique mise en œuvre dans un réacteur batch. La température du milieu réactionnel, constante durant la marche normale du procédé, est notée T_0 .

L'arrêt total du refroidissement à un temps t_0 va engendrer une augmentation de la température du milieu jusqu'à atteindre au temps t_1 , la température maximale de la réaction de synthèse ($MTSR$). Cette élévation de température est appelée accroissement de température adiabatique ($\Delta T_{ad,r}$). [11]

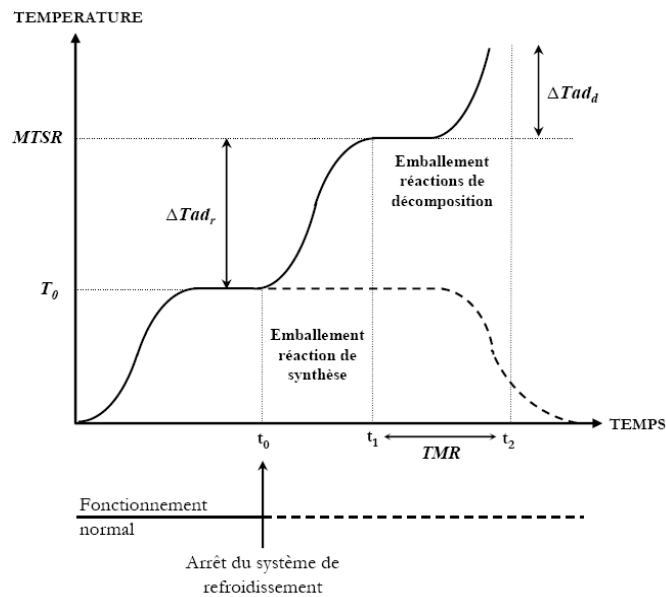


Figure III.3 : Représentation schématique d'un scénario de perte totale de refroidissement dans un réacteur fermé discontinu

Dans le cas où la température atteinte est suffisante pour initier une réaction de décomposition exothermique, l'accumulation de chaleur du milieu réactionnel peut provoquer une nouvelle et brutale montée en température ($\Delta T_{ad,d}$). La Figure (III.3) représente ces différentes étapes du scénario d'emballement thermique.

III-5-4-1. REACTION DE SYNTHÈSE

L'expression de l'accroissement de température adiabatique est obtenue à partir de l'écriture des bilans matière et énergie (Fogler, 2006)

$$\Delta T_{ad,r} = \frac{-\Delta H_r(T) \times (1-X)}{Cp_r} \quad (III.6)$$

Dans le cas d'un scénario majorant, où la conversion initiale est nulle, la température maximale de la réaction de synthèse s'écrit alors (Gygax, 1988 ; Stoessel, 1993) :

$$MTSR = T_0 - \frac{\Delta H_r(T)}{Cp_r} \quad (III.7)$$

L'estimation de ces deux paramètres constitue une étape importante dans l'identification des risques présentés par la mise en œuvre d'une réaction exothermique dans un procédé batch. Ils permettent non seulement de prévoir le déclenchement de réactions de décomposition potentiellement dangereuses mais également d'anticiper une augmentation de pression dans le cas où la température maximale de la réaction de synthèse dépasse la température d'ébullition du milieu réactionnel. [35]

Le temps nécessaire pour atteindre l'élévation de température adiabatique (ΔT_{ad}) après l'arrêt du refroidissement (temps écoulé entre t_0 et t_1 sur la Figure III.3) est estimé à partir de la cinétique de la réaction de synthèse.

III-5-4-2. REACTION DE DECOMPOSITION ET REACTION SECONDAIRE

Le principal danger d'un emballement de température est l'amorçage de réactions secondaires en plus de la réaction désirée, notamment des réactions de décompositions des réactifs ou des produits. Ce type de réactions est très exothermique, c'est-à-dire qu'il produit une très grande chaleur. De plus, les réactions de décompositions produisent en grande partie des gaz. [7]

Les gaz sont dangereux pour deux raisons :

- La première consiste en une augmentation de la pression dans le réacteur, augmentation qui peut conduire à l'explosion du réacteur.
- La deuxième raison de la dangerosité des gaz est leur possible inflammation, notamment si la surpression dans le réacteur a conduit à un dégagement via une rupture dans l'étanchéité du réacteur. Les solvants représentent le même danger du fait de leur volatilité et de leur inflammabilité.

Pour des réactions de décomposition de type Arrhenius et d'ordre zéro, le temps d'accès à la vitesse maximale de réaction en régime adiabatique (time to maximum rate, TMR) s'exprime de la manière suivante (Townsend, 1980 ; Eissen, 2003) :

$$TMR_{ad} = \frac{c_{p,r} \times R \times T^2}{Q_d \times E a_d} \quad (\text{III.8})$$

La valeur du TMR dépend de la puissance thermique générée par unité de masse réactionnelle et augmente exponentiellement en fonction de la température. Il caractérise la probabilité d'occurrence d'un emballement thermique : Plus ce temps est long et moins le risque est élevé. Stoessel (1993) a proposé de classer la gravité et la probabilité d'un scénario selon trois niveaux de risque en tenant compte respectivement des valeurs de l'accroissement de température adiabatique et celles du temps d'accès à la vitesse maximale de réaction en régime adiabatique (voir Tableau III.1). [11]

Tableau III.1 : Qualification des niveaux de risque

RISQUE	GRAVITE	PROBABILITE
élevé	$200 \text{ °C} < \Delta T_{ad}$	$TMR_{ad} < 8 \text{ h}$
moyen	$50 \text{ °C} < \Delta T_{ad} < 200 \text{ °C}$	$24 \text{ h} < TMR_{ad} < 8 \text{ h}$
faible	$\Delta T_{ad} < 50 \text{ °C}$	$24 \text{ h} < TMR_{ad}$

Ainsi, dans le cas des réacteurs batch, on considère généralement que la probabilité est forte pour des Temps inférieurs à 8 heures et faible pour des temps supérieurs à 24 heures (Stoessel, 1993).

III-5-4-3. CLASSIFICATION DE LA CRITICITE DES SCENARIOS

Le savant Stoessel (1993) a proposé une classification de la criticité de cinq scénarios possibles pour des réactions présentant un risque thermique en tenant compte des niveaux de température suivants : [63]

- Température normale de fonctionnement (T_0),
- Température maximale de la réaction de synthèse ($MTSR$),
- Température à laquelle la valeur du TMR_{ad} est de 24 heures : ($T_{TMR_{ad}=24h}$),
- Température maximale tolérable pour des raisons techniques (MTT).

Dans un système ouvert, cette température est simplement le point d'ébullition de la masse réactionnelle. Dans un système fermé ou sous pression, il s'agit de la température à laquelle la pression atteint la valeur maximale tolérable. Cette limite est définie en fonction de la technologie du procédé et correspond par exemple à la pression d'ouverture de la soupape de sécurité ou du disque de rupture.

La Figure (III.4) présente le classement des scénarios envisagés dans l'une des cinq classes sur une échelle allant de 1 (cas le moins critique) à 5 (cas le plus critique) (Laurent, 2003) : [10]

• **Classe 1** : En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, le point d'ébullition ne peut être atteint et la décomposition ne peut être déclenchée. Ce n'est que si la masse réactionnelle est maintenue longtemps sous condition de confinement thermique que le point d'ébullition pourrait être atteint. Le refroidissement par évaporation fonctionnerait alors comme barrière de sécurité.

• **Classe 2** : En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, le point d'ébullition ne peut être atteint et la décomposition ne peut être déclenchée. Ce n'est que si la masse réactionnelle est maintenue longtemps sous condition de confinement thermique que le point d'ébullition pourrait être atteint. Dans ce cas, le fait d'atteindre le point d'ébullition pourrait être dangereux, si la puissance d'évaporation est trop grande.

• **Classe 3** : En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, le point d'ébullition sera atteint, mais la décomposition ne peut être déclenchée. Dans ce cas, la sécurité du procédé dépend de la puissance thermique de la réaction de synthèse au point d'ébullition.

• **Classe 4** : En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, le point d'ébullition sera atteint et la réaction de décomposition pourrait théoriquement être déclenchée. Dans ce cas, la sécurité du procédé dépend de la puissance thermique de la réaction de synthèse et de la réaction de décomposition au point d'ébullition. Dans un système ouvert, le refroidissement par évaporation peut fonctionner comme barrière de sécurité.

• **Classe 5** : En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, la réaction de décomposition sera déclenchée et le point d'ébullition sera atteint au cours de l'emballement. Il est probable que dans un tel cas le refroidissement par évaporation puisse encore servir de barrière de sécurité. C'est néanmoins le plus critique de tous les scénarios.

Les concepts et paramètres associés au scénario d'emballement thermique permettent de procéder à une évaluation du risque thermique et de mettre en place des mesures préventives adaptées selon la classe de criticité identifiée : Ajustement des conditions opératoires, modifications des équipements, dimensionnement d'événements (Fisher, 1992), etc... Toutefois, cette étude ne peut être menée sans une connaissance précise des caractéristiques thermique et cinétique de la réaction de synthèse d'une part, et de la réaction de décomposition d'autre part (Grewer, 1999). Ces données sont généralement obtenues à partir de mesures calorimétriques.

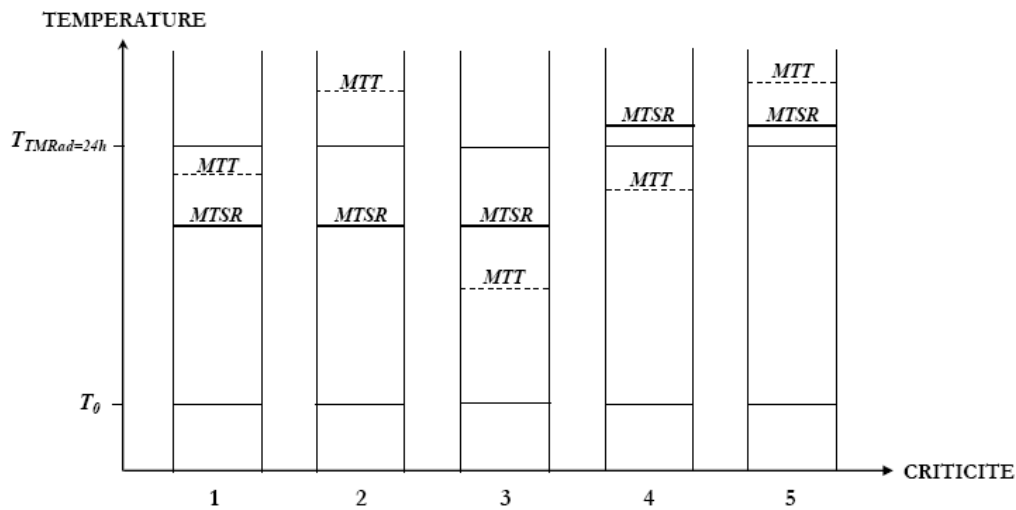


Figure III.4 : Classement de la criticité des scénarios potentiels

III-6. ETUDE DU RISQUE D'EXPLOSION THERMIQUE

III-6-1. INTRODUCTION

Le savant russe **Frank-Kamenetskii** avec son compatriote **Nikolay Semenov** dans les années 1930, ils ont développé la théorie de l'explosion thermique d'un mélange homogène des réactifs, conservé à l'intérieur d'un récipient fermé avec des parois de température constante. **Nikolay Semenov fut le premier à développer cette théorie** dans les années 1920 pour le cas d'un réacteur homogène, Ensuite **David A. Frank-Kamenetskii** a repris cette théorie concernant le cas hétérogène.

L'étude de risque d'explosion thermique comprend plusieurs étapes qui ne peuvent être abordé que successivement. L'ordre proposé ci-dessous n'est pas exclusif, mais il paraît constituer une progression logique satisfaisante qui permet d'aboutir à des conclusions solides et de proposer des méthodes de prévention et de protection.

III-6-2. DESCRIPTION DE SYSTEME ETUDIE

Si la puissance du système de refroidissement est inférieure à la vitesse de production de chaleur d'une réaction, la température augmente. La température plus élevée entraîne une vitesse de réaction plus élevée, qui à son tour provoque une augmentation supplémentaire de la vitesse de production de chaleur. Du fait que la production de chaleur de la réaction peut augmenter de manière exponentielle, alors que la capacité de refroidissement du réacteur n'augmente que linéairement avec la température, la capacité de refroidissement devient insuffisante et la température augmente. Une réaction d'emballement ou une explosion thermique se développe. [21]

Le bilan thermique est équilibré lorsque la puissance thermique de la réaction est égale à la puissance éliminée. Cela est le cas aux intersections des deux courbes dans le diagramme de **Semenov** (figure III.2). L'intersection aux basses températures correspond à un état d'équilibre stable ; en effet, lorsque la température augmente, la puissance de refroidissement devient supérieure à la production de chaleur et la température baisse, jusqu'à ce que l'égalité des deux puissances soit rétablie : Le système retrouve son état d'équilibre stable. [35]

Inversement pour une déviation vers les températures plus basses, c'est la production de chaleur qui domine et qui tend à ramener la température vers son niveau d'équilibre initial. Donc, il s'agit là d'un point d'équilibre stable. Le même raisonnement, appliqué à l'intersection aux températures plus élevées, montre que le système devient instable : Une augmentation de la température conduit à une domination de la puissance de réaction et donc à une situation d'emballement thermique.

Lorsque la température du système de refroidissement est augmentée, la droite correspondant à la puissance du système de refroidissement est déplacée parallèlement à elle-même vers la droite : Les deux intersections se rapprochent l'une de l'autre jusqu'à ce qu'ils fusionnent en un seul point. Ce point correspond à une tangente et est un point de fonctionnement instable.

Le système étudié peut être un atelier entier avec ses réacteurs, ses stockeurs, ses lignes, ou bien un réacteur isolé, un bac de stockage, un simple fût.

La description principale doit comprendre :

➤ **DESCRIPTION DU PRINCIPE REACTIONNEL MIS EN ŒUVRE**

- Réactions principales,
- Réactions secondaires,
- Catalyseurs utilisés,

➤ **DESCRIPTION DU MATERIEL UTILISE**

- Réacteurs,
- Stockeurs,
- Lignes,

➤ **DESCRIPTION DU MODE OPERATOIRE EMPLOYE**

La description du déroulement des opérations réalisées dans l'installation étudiée. Le système étudié étant maintenant définit, on peut aborder l'étude du risque d'explosion thermique lui-même.

III-6-3. ASPECTS LIES A L'ETUDE DU RISQUE D'EXPLOSION THERMIQUE

III-6-3-1. INTRODUCTION

Cette étude comprend plusieurs aspects qui peuvent être abordé dans l'ordre suivant :

- Etude de la stabilité thermique des réactifs et produits mis en œuvre, par des méthodes expérimentales.
- Etude de la chimie mise en œuvre

Il est bon d'assurer par une recherche bibliographique au moins, que les réactions mises en œuvre, les réactions principales et les réactions secondaires sont bien celles qui sont annoncées : [2]

• **Etude thermodynamique des réactions mises en œuvre** : Si les réactions sont mises en œuvre, il convient de déterminer si elles sont exothermiques, dans ce cas-là, il faut calculer et mesurer la chaleur de réaction. Celle-ci peut être calculée à partir de l'étude thermodynamique mais il est bon d'obtenir une vérification expérimentale de l'ordre de grandeur de la chaleur de réaction calculée ;

• **Etude cinétique des réactions mises en œuvre** : Il convient de vérifier si la réaction est rapide ou lente par rapport à la vitesse d'introduction des réactifs ;

• **Etude du bilan thermique dans les appareils où se déroulent des réactions** : Cette étude vise à déterminer si les échanges thermiques prévus dans l'installation sont capables de dissiper la chaleur produite par les réactions où les décompositions pouvant se produire ;

• **Synthèse des éléments recueillis** : L'étude du risque d'explosion thermique se termine par une synthèse des éléments recueillis. Cette synthèse conduit aux choix des moyens de préventions et de protections.

III-6-3-2. SENSIBILITE PARAMETRIQUE

Lorsqu'un réacteur fonctionne avec une température critique du fluide de refroidissement, une augmentation infime et infime de la température du fluide de refroidissement conduit à une situation d'emballement. C'est ce qu'on appelle la sensibilité paramétrique, qui est un petit changement dans l'un des paramètres de fonctionnement menant d'une situation contrôlée à l'emballement. De plus, un effet similaire peut être observé si, au lieu de changer la température du système de refroidissement, le coefficient de transfert de chaleur est modifié. Puisque la pente de la droite d'évacuation de la chaleur est égale à UA , une diminution du coefficient de transfert thermique global (U) entraîne une diminution de la pente de q_{ex} , de (q_{ex1}) à (q_{ex3}) , ce qui peut également conduire à une situation critique (point C de la figure (III.5) ci-dessous)). Cela peut se produire lorsqu'un encrassement se produit dans le système d'échange de chaleur, ou lorsque des croûtes ou des dépôts solides se forment sur la paroi interne du réacteur d'un réacteur. Le même effet est observé pour un changement de la zone de transfert de chaleur (A), comme lors de la mise à l'échelle. Ce « passage » d'une écurie à une situation instable peut se produire même avec de très petits changements dans les paramètres de fonctionnement, tels que U , A et T_c . La conséquence est une sensibilité potentiellement élevée de la stabilité du réacteur vis-à-vis de ces paramètres, rendant le contrôle du réacteur difficile en pratique. Par conséquent, l'évaluation de la stabilité d'un réacteur chimique nécessite la connaissance du bilan thermique d'un réacteur chimique. Le concept de température critique est utile à cet effet. [10]

III-6-3-3. TEMPERATURE CRITIQUE

Comme indiqué ci-dessus, si un réacteur fonctionne avec une température du fluide de refroidissement proche de la température critique du fluide de refroidissement, une petite variation de la température du fluide de refroidissement peut entraîner un bilan thermique trop critique et une situation d'emballement se développe. Ainsi, afin d'évaluer la stabilité des conditions de fonctionnement, il est important de savoir si le réacteur est exploité loin ou à proximité de la température. 2) Cette situation peut être évaluée à l'aide du diagramme de Semenov (Figure III.5 ci-dessous). On considère une réaction d'ordre zéro avec un taux de dégagement de chaleur exprimé en fonction de la température comme suite : [21]

$$q_r = K_0 \cdot e^{-E/RT \text{ crit}} \cdot Q_r \quad (\text{III.9})$$

Où la chaleur de réaction est en unités absolues (J). Si l'on considère la situation critique, la vitesse de dégagement de chaleur de la réaction est égale à la capacité de refroidissement du réacteur :

$$q_r = q_{ex} \Leftrightarrow K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_{crit}}} \cdot Q_r = UA (T_{crit} - T_0) \quad (\text{III.10})$$

Comme à ce stade, les deux droites sont tangentes l'une à l'autre, leurs dérivées sont également égales :

$$\frac{dq_r}{dT} = \frac{dq_{es}}{dT} \Leftrightarrow K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_{crit}}} \cdot Q_r = \frac{E_a}{RT_{crit}^2} = UA \quad (\text{III.11})$$

Les deux équations sont vérifiées simultanément pour la différence de température critique :

$$\Delta T_{crit} = T_{crit} - T_0 = \frac{E}{RT_{crit}^2} \quad (\text{III.12})$$

Note : La température critique utilisée dans ce contexte n'a rien à voir avec la température critique thermodynamique.

La température critique (T_{crit}) peut être évaluée à partir de :

$$T_{crit} = \frac{E}{2R} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}} \right) \quad (\text{III.13})$$

Ou

$$\Delta T_{crit} = \frac{R(T_0 + \Delta T_{crit})^2}{E} = \frac{RT_0^2(1 + \frac{\Delta T_{crit}}{T_0})}{E} \quad (\text{III.14})$$

Qui peut s'écrire :

$$\Delta T_{crit} = \frac{RT_0^2}{E} \left(1 \pm \frac{2\Delta T_{crit}}{T_0} + \frac{\Delta T_{crit}^2}{T_0^2} \right) \quad (\text{III.15})$$

Cela signifie que pour une réaction donnée caractérisée par ses constantes thermocinétiques (k_0 , E , Q_r) traitées dans un réacteur donné, et caractérisée par ses paramètres d'échange thermique (U , A , T_0), il existe une température minimale différence requise pour des performances stables du réacteur :

$$\Delta T_{crit} = T - T_0 \geq \frac{RT_0^2}{E} \quad (\text{III.16})$$

Ainsi, l'évaluation de la situation nécessite à la fois le paramètre thermocinétique de la réaction et le paramètre d'échange thermique du système de refroidissement du réacteur. Le même principe peut être appliqué à une situation de stockage avec le paramètre thermocinétique de la réaction de décomposition et les caractéristiques d'échange thermique de la cuve de stockage.

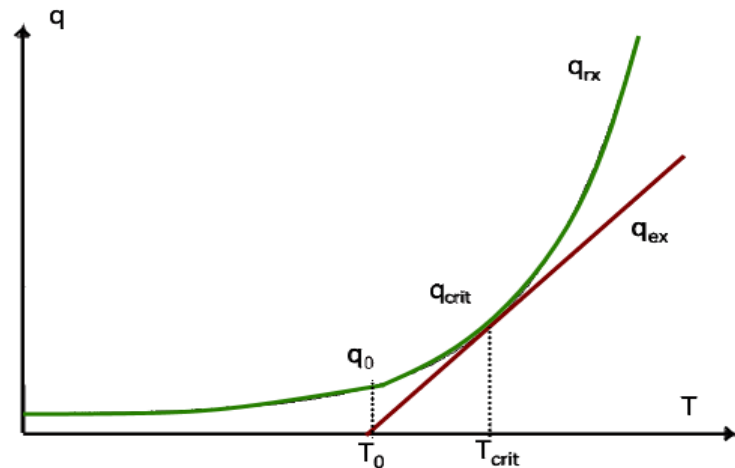


Figure III-5. Semenov – diagramme : Calcul de la température critique.

III-6-3-4. PERIODE D'UNE EXPLOSION THERMIQUE, LE CONCEPT DE TMR_{AD}

Une autre caractéristique importante d'une réaction d'emballement est le temps nécessaire à une explosion thermique pour se développer dans des conditions adiabatiques, ou le temps jusqu'à la vitesse maximale dans des conditions adiabatiques (*TMR_{ad}*). Pour calculer ce temps, nous considérons le bilan thermique en conditions adiabatiques pour une réaction d'ordre zéro : [10]

$$\frac{dT}{dt} = \frac{q}{\rho V c'_p} \quad (III.17)$$

Avec :

$$q = q_0 \exp \left[\frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (III.18)$$

Ici *T₀* est la température initiale à partir de laquelle se développe l'explosion thermique. Si *T_c* est proche de *T₀*, soit $(T_0 + 5 \text{ K}) \leq T_{crit} \leq (T_0 + 30 \text{ K})$, une approximation peut être faite, $T_0 \cdot T \approx T_0^2$ alors :

$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} = \frac{T-T_0}{T_0 T} \approx \frac{T-T_0}{T_0^2} \quad (III.19)$$

Et

$$\left. \begin{aligned} T_0 \cdot T = \Delta T \\ \frac{RT_{crit}^2}{E} = \Delta T_{crit} \end{aligned} \right\} \Rightarrow q = q_0 e^{\Delta T / \Delta T_{crit}} \quad (III.20)$$

Les variables sont modifiées dans :

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_{crit}} = \theta \Rightarrow T = \Delta T_{crit} \cdot \theta \quad (III.21)$$

Et l'équation (III.20) devient :

$$\theta = \theta_0 e^\theta$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \theta_0 e^\theta \Rightarrow \int_0^t dt = \frac{1}{\theta_0} \int_0^1 e^{-\theta} d\theta \quad (\text{III.22})$$

Par intégration, le temps nécessaire pour atteindre la température T_{crit} à partir de T_0 , soit $\theta = 0 \rightarrow \theta = 1$ est :

$$t = \frac{1}{\theta_0} \int_0^1 e^{-\theta} d\theta = \left[\frac{1}{e^{-\theta}} \right]_0^1 = \frac{1}{\theta_0} (1 - e^{-1}) \quad (\text{III.23})$$

$$t = (1 - e^{-1}) \frac{\Delta T}{\Delta T_{crit}} = 0.632 \frac{c'_p RT_{crit}^2}{q_0 E} \approx 0.632 \frac{c'_p RT_0^2}{q_0 E} \quad (\text{III.24})$$

Ce temps est également appelé temps de non-retour (**TNR**): après que ce temps se soit écoulé dans des conditions adiabatiques et même si le système de refroidissement a été récupéré, il est impossible de refroidir le réacteur, car son bilan thermique devient super critique:

$$TNR = 0.632 \frac{c'_p RT_{crit}^2}{q_0 E} \quad (\text{III.25})$$

Le **TNR** est une caractéristique importante si un système de refroidissement d'urgence doit faire face à une réaction d'emballement imminente : il doit devenir efficace en un temps plus court que le **TNR**.

Une autre période intéressante est celle requise par une explosion thermique pour se terminer. Pour calculer cela, l'intégration est effectuée entre T_0 et $T_0 + \Delta T_{ad}$ ou $\theta \rightarrow \infty$:

$$t = \frac{1}{\theta_0} \int_0^\infty e^{-\theta} d\theta = \left[\frac{1}{\theta_0} e^{-\theta} \right]_0^\infty = \frac{1}{\theta_0} \quad (\text{III.26})$$

$$t = \frac{\Delta T}{T_0} = \frac{c'_p RT_{crit}^2}{q_0 E} \approx \frac{c'_p RT_0^2}{q_0 E} \quad (\text{III.27})$$

Le temps de débit maximal dans des conditions adiabatiques est :

$$TMR_{ad} \frac{c'_p RT_0^2}{q_0 E} \quad (\text{III.28})$$

TMR_{ad} est fonction de la cinétique de la réaction. Elle peut être évaluée en fonction de la vitesse de dégagement de chaleur de la réaction q_0 aux conditions initiales T_0 en connaissant la capacité thermique spécifiée que de la masse réactionnelle c'_p et l'énergie d'activation de la réaction E . Puisque q_0 est une fonction exponentielle de la température, TMR_{ad} diminue de façon exponentielle avec la température et diminue avec l'augmentation de l'énergie d'activation :

$$TMR_{ad}(T) = \frac{c'_p RT_0^2}{q_0 e^{-E/RT_0 E}} \quad (\text{III.29})$$

Ce concept de TMR_{ad} a été initialement développé par *Semenov* et a été réintroduit par *Townsend* et *Tou* lors du développement du calorimètre à vitesse accélérée. Il est utilisé pour caractériser les réactions de décomposition.

III-6-4. SYNTHÈSE DES ÉLÉMENTS RECUEILLIS DANS L'ÉTUDE DE RISQUE D'EXPLOSION THERMIQUE

L'explosion thermique est le résultat d'une élimination de chaleur insuffisante comparée à la production de chaleur. Donc il a une combustion interne au système. La propagation du front de flamme à travers le mélange combustible agit comme un piston sur l'air environnant et entraîne mécaniquement la formation d'ondes de surpressions.

Ces surpressions dépendent donc de la vitesse de propagation du front de flamme. De nombreux paramètres, dont notamment la turbulence du mélange explosif, ont une influence considérable sur la vitesse de propagation du front de flamme. En effet, la turbulence favorise une meilleure efficacité de la combustion et par conséquent une vitesse de propagation du front de flamme plus importante. De fait, l'effet piston est renforcé, et en conséquence, plus de turbulence est induite dans le mélange en amont du front de flamme. Cette rétroaction positive est à la source des ondes de surpressions destructrices parfois observées.

La synthèse permet de décrire le risque d'explosion thermique d'assurer qu'il n'y en a pas.

La température où apparaît une décomposition thermique des substances manipulées est connue.

Les réactions mises en œuvre et les opérations effectuées permettent ou non de s'approcher de cette température ou d'entraîner la production d'un flux thermique que les échanges thermiques avec l'extérieur ne permettent pas d'éliminer.

Les réactions de décompositions thermiques du milieu considéré produisent ou non des gaz dont il faut vérifier que le système permet l'élimination ou la rétention.

Les éléments contribuant à l'instabilité thermique du milieu considéré sont connus : Impureté diverses, catalyseur etc...

La gravité de l'explosion thermique est décrite par :

- Vitesses de production de gaz,
- Surpression à atteindre,
- Chaleur de décomposition.

Cette synthèse permet d'aborder ensuite les moyens de préventions et de protections à mettre en place.

III-7. DANGERS LIES A L'EXPLOSION THERMIQUE

III-7-1. INTRODUCTION

Les risques d'incendie et d'explosion sont des sujets permanents de préoccupation pour de nombreuses entreprises. En effet, les incendies et les explosions sont à l'origine de blessures graves voire de décès, et de dégâts matériels considérables. Chacun de ces risques fait l'objet d'une démarche de prévention spécifique dont l'objectif prioritaire est d'agir avant que le sinistre ne survienne.

III-7-2. DANGERS INHERANTS A LA REACTION DESIREE

Pour apprécier les dangers inhérents à la réaction chimique qui est à mettre en œuvre, il ya lieu de savoir :

- Si la chaleur dégagée par le processus représente sur un danger pour cela, on dispose de l'enthalpie de réaction ΔH (énergie), de la capacité calorifique de la masse de la réaction C_p . Ceci nous ramène à établir l'équation suivante : [63]

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C_p} \quad (\text{III.30})$$

Où

*/ ΔT : représente la variation de température adiabatique.

*/ ΔH et C_p : permettent le calcul de l'élévation de température T max en cas de non échange avec l'extérieur c'est à dire en cas de refroidissement (T° adiabatique).

- S'il est possible d'évacuer la chaleur produite $\frac{dQ}{dt}$ au cours de chaque phase du processus.
- S'il est possible en cas de panne d'adapter la production de la chaleur aux possibilités d'évacuer celle –ci
- En plus pouvoir détecter si l'addition des réactifs à trop fort débit ne s'accompagne pas d'une consommation incomplète de ceux-ci entraînant une libération ultérieure d'énergie.

Les techniques utilisées sont :

❖ *TECHNIQUES MICROCALORIMITRIQUES (~10- 20 g)*

Ce genre de techniques a pour principe : Deux capsules étanches identiques résistantes à $P=100$ bars. L'une sert de référence, l'autre contient l'échantillon .elles peuvent être chauffé soit simultanément soit indépendamment. Dans les deux cas, des capteurs placés au contact des capsules mettent en évidence une différence de température entre l'échantillon à traiter et la référence .Ceci nous conduit à :

- Une augmentation de température de travail régulière (c'est la programmation de la température) ;
- Une température de l'enceinte constante (Température quasi-Isotherme).

❖ *TECHNIQUES MACROCALORIMITRIQUES*

C'est un réacteur calorimétrique à flux de chaleur développé par la société CIBA-GEIGY (Principalement : Industrie pharmaceutique).

Le principe se résume en instrumentation et en fonctionnement tel qu'il existe principalement :

- Un réacteur en verre à double manteaux dans lequel circule un fluide caloporteur forcément ;

▪ Un agitateur régulateur de température qui contrôle la température du fluide en circulation en injectant dans le circuit des quantités du fluide bien déterminées.

La chaleur dégagée par réaction est instantanément évacuée par le fluide caloporteur soit :

$$Q = K \cdot A \cdot \Delta T \quad (\text{III.31})$$

Où :

- * /Q: Puissance calorifique;
- * /K : Coefficient d'échange (Sensibilité du calorimètre obtenue par calibration) ;
- * /A : Surface d'échange de chaleur ;
- * /ΔT: Variation de température (grandeur mesurée).

La montée adiabatique est obtenue par le rapport de l'énergie nécessaire « ΔH » et la capacité calorifique « Cp » :

$$T_{ad} = \frac{\Delta H}{C_p} \quad (\text{III.32})$$

Par un processus manipulateur on peut accéder au coefficient de transfert de chaleur de la masse réactionnelle, et par addition de produit, l'accumulation peut être déterminée directement sur un thermo-gramme.

Cette technique représente une aide considérable en laboratoire d'un réacteur de fabrication.

Pour plus d'information sur les méthodes calorimétriques voir *Chapitre VI* .

III-7-3. DANGERS INHERANTS A LA REACTION NON DESIRE (SUBSEQUENTES ET/OU DECOMPOSITION)

L'augmentation de température ou une introduction accidentelle de produit peut amener les constituants en état métastable à passer à un état intermédiaire instable et engendrer une explosion thermique. Dans la Figure (III.6 ci-dessous), le produit qui se trouve au point « A » est dans un état métastable, une augmentation de température enclenche un dégagement de chaleur (ΔH_{rd}) et une décomposition des molécules. [11]

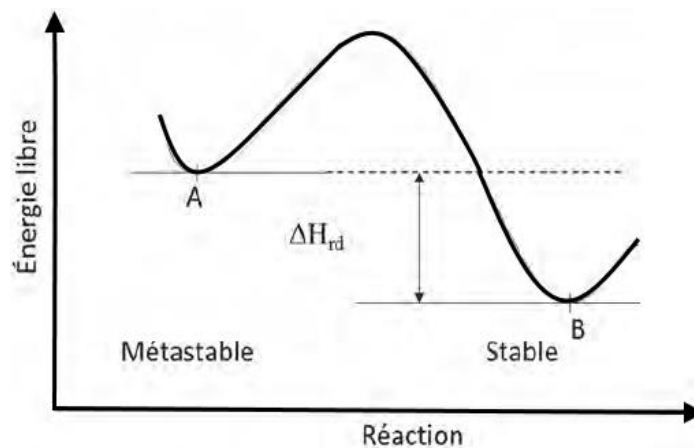


Figure III-6. Variation de l'énergie libre lors d'une réaction de décomposition.

Les molécules résultantes sont alors au niveau du point stable « **B** ». Ce phénomène fait varier l'ordre de grandeur de l'enthalpie et peuvent être difficilement contrôlables (*Stoessel*, 2008). La définition des conditions opératoires sûres et leur maintien ainsi que la maintenance des installations sont impératives à la conduite de procédés présentant des risques de décompositions des constituants afin d'empêcher l'enclenchement d'un emballement thermique.

Lorsque la température augmente d'avantage, le domaine de ce type de réactions est atteint plus ou moins rapidement.

Pour apprécier le danger de ce type de réaction non désirées on devra savoir : [63]

- Si les dégagements de chaleur sont dangereux c'est-à-dire :
 - Maitriser la variation d'enthalpie ΔH ;
 - Chaleur massique ΔC_p ;
 - Température adiabatique T_{ad} en élévation ;
 - Informations sur la cinétique de décomposition.
- Si les réactions peuvent être déclenchées par des circonstances extérieures (exemple : Surchauffe, Evacuation insuffisante de chaleur) tel que à connaître la température initiale de ces réactions, la puissance de production de la chaleur suite à des réactions indésirables.
- Si le processus désiré est capable de déclencher des réactions indésirables. C'est la méthode de « CHETAH » qui met en œuvre une vaste banque de données énergétiques connues. Elle calcule « quatre critères risques » basés soit sur la connaissance des produits qui se forment dans la décomposition envisagée, soit sur choix arbitraire des produits les plus stables pouvant se former avec un dégagement d'énergie maximum.

Cette méthode peut nous renseigner aussi sur les produits qui n'ont jamais été synthétisés. Certains groupements « explosophores » entraînent une très forte instabilité pour les molécules qui les contiennent.

Il est plus exact de procéder à des essais expérimentaux sur les échantillons des produits ou de masse de réactions réelles. Ceux sont des techniques micro-calorimétriques qui sont utilisés pour ce type principe d'essais.

• Pour éviter tout emballement de réaction qui peut conduire à un accident grave, il est nécessaire d'utiliser des capsules étanches résistantes à la pression à fin à ne pas masquer l'énergie de décomposition par celle d'évaporation des produits en particulier de ceux de décomposition. La situation la plus dangereuse est où l'évacuation de chaleur est insuffisante. Cependant des techniques sont mises pour mesurer la température initiale de réaction non désirée, l'énergie dégagée par celle-ci ainsi que leur vitesse. [35]

▪ EN METHODE QUASI-ISOTHERME

La température de l'enveloppe est réglée constant, à l'équilibre il se produit ($\Delta T = T_{ech} - T_{env}$) entre l'échantillon et l'enveloppe. Il en est le cas pour la température de l'échantillon « T_{ech} » supérieure à celle de l'enveloppe « T_{env} » indiquant une exo-thermie en prévenance de l'échantillon pour que la variation de la température ΔT supérieure à 0 soit détectable.

▪ **EN METHODE ADIABATIQUE**

La température de l'enveloppe est régulée par celle de l'échantillon que l'on chauffe progressivement ceci implique que l'échantillon ne peut pas perdre de la chaleur. S'il est le siège d'une réaction chimique à partir d'une certaine température la réaction s'accélère avec l'augmentation de température ceci nous conduit à une réaction exothermique qui s'atténue en fonction du temps et ne présentent aucun risque. Dans le cas contraire l'énergie contenue dont la réaction évolue vers l'explosion thermique. En milieu industriel, il se produit une rupture violente du réacteur : c'est l'explosion thermique.

▪ **EXPERIENCE SANDOZ**

L'expérience recueillie les produits jaillissants de l'éprouvette autoclave à la décomposition « mélanges ou résidus qui ne sont pas épanchés » réalise ensuite des tests de toxicité sur les animaux de laboratoire sur lesquels on effectue des analyses ceci entraîne une simulation de l'accident qui est amplifié : c'est ce qu'on appelle une préoccupation de mesure en condition adiabatique (PMCA).

▪ **ARC : ACCELERATED RATER CALORIMETER**

C'est une méthode qui utilise le même principe et a pour le même objectif que la PMCA : L'échantillon est contenu dans une sphère en métal de 10 cm³ placé dans une enceinte adiabatique ($T_{\text{echan}} = T_{\text{enc}}$) il est amené à maintenir une température donnée. Si aucune exothermie n'est détectée en 10 mn on augmente à la température de 10°C et elle est maintenue à sa nouvelle valeur ainsi jusqu'à détection d'un phénomène exothermique et ce avant la fin de la période de 10mn ceci nous amène à travailler en milieu adiabatique.

III-7-4. DANGERS LIES AUX VAPEURS OU GAZ EMIS

III-7-4-1. INFLAMMABILITE DES GAZ ET DES VAPEURS

En cas de perte de contrôle d'une réaction chimique, des quantités importantes de vapeurs ou de gaz sont susceptibles de se dégager du milieu réactionnel. Dans ce cas de figure, les effets à redouter peuvent être liés à :

III-7-4-1-A. LA TOXICITE AIGUË EVENTUELLE DES VAPEURS OU GAZ EMIS

Le scénario à craindre est alors la perte de confinement des installations au sein desquelles sont mis en œuvre le procédé et l'émission à l'atmosphère d'un nuage toxique.

Parmi les gaz et vapeurs les plus toxiques susceptibles d'être impliqués, en tant que réactifs, produits, ou sous-produits, dans les réactions chimiques mises en œuvre dans l'industrie, on peut citer :

1- L'ammoniac, 2- Le Chlore, 3- L'acide Chlorhydrique, 4-Le Brome, 5-Le Phosgène, 6-Le Formol, 7-Le Tdi (Diisocyanate De Toluène), 8-Le Mdi (Diisocyanate 4-4' De Diphénylméthane), 9-Le Bioxyde De Chlore, 10- L'acide Fluorhydrique, 11-L'acide Cyanhydrique, 12-Le Monoxyde D'azote, 13-Le Dioxyde D'azote, 14-Le Monoxyde De Carbone, 15-Le Dioxyde De Soufre, 16-Le Trioxyde De Soufre, 17- L'arsine, 18- La Phosphine, 19-L'acroléine, 20- L'acrylonitrile, 21-L'hydrogène Sulfuré, 22-Le Phénol, 23-Le Méthanol, 24- Le Trifluorure De Bore. [2]

III-7-4-1-B. INFLAMMABILITE

L'aspect le plus dangereux des gaz liquéfiés est la nature inflammable de leurs vapeurs. Dans ce cas, on peut craindre :

- L'explosion au sein d'un équipement consécutivement à l'inflammation d'une atmosphère explosible.
- L'émission à l'atmosphère d'un nuage inflammable consécutivement à la perte de confinement des installations au sein desquelles est mis en œuvre le procédé. L'explosion d'un tel nuage à l'air libre (UVCE) est alors à envisager.

Parmi les gaz et vapeurs inflammables susceptibles d'être impliqués, en tant que réactifs, produits, ou sous-produits, dans les réactions chimiques mises en œuvre dans l'industrie, on peut citer :

1- Les Vapeurs De Solvants Inflammables (Méthanol,...), 2- L'ammoniac, 3- Le Formol, 4- Le T-di (Di-isocyanate De Toluène), 5- L'acide Fluorhydrique, 6- Le Monoxyde De Carbone, 7- La Phosphine, 8- L'acroléine, 9- L'acrylonitrile. [4]

III-8. CHAMP REGLEMENTAIRE (DIRECTIVE SEVESO II)

La directive européenne Seveso fait suite au *rejet accidentel de dioxine en 1976* sur la *commune de Seveso en Italie*. Cet accident a incité les Etats européens à se doter d'une politique commune en matière de prévention des risques industriels majeurs. Le **24 juin 1982**, la *directive dite "Seveso"* demande aux Etats et aux entreprises d'identifier les risques associés à certaines activités industrielles dangereuses et de prendre les mesures nécessaires pour y faire face. La *directive Seveso* a été modifiée à diverses reprises et son champ a été progressivement étendu, notamment à la suite de *l'accident de Bâle en 1986*. Le cadre de cette action est dorénavant la *directive 2012/18/UE* concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses appelée "directive Seveso 3" qui se substitue à la *directive Seveso II* à partir **du 1^{er} juin 2015**. [63]

La *directive Seveso II* a renforcé le dispositif de prévention des accidents majeurs impliquant des substances dangereuses en introduisant des mesures complémentaires par rapport à la directive initiale. Ces mesures consacrent les "bonnes pratiques" en matière de gestion des risques : introduction de dispositions sur l'utilisation des sols afin de réduire les conséquences des accidents majeurs, prise en compte des aspects organisationnels de la sécurité, amélioration du contenu du rapport de sécurité, renforcement de la participation et de la consultation du public.

Le champ d'application est révisé : Absence de distinction entre l'activité de stockage de substances dangereuses et la mise en œuvre de substances dangereuses dans un procédé, extension aux installations manipulant et stockant des explosifs. Elle améliore l'efficacité de la mise en œuvre par les contrôles pratiqués et la transmission d'informations sur une base comparable à la Commission européenne. Cette directive a été transposée en droit français par *l'arrêté du 10 mai 2000* relatif à la prévention des accidents majeurs impliquant des substances ou des préparations dangereuses présentes dans certaines catégories d'ICPE soumises à autorisation. Cet arrêté et sa circulaire d'application du **10 mai 2000** prévoient les dispositions organisationnelles à mettre en œuvre par les exploitants en matière de prévention des accidents majeurs (mise en place d'un

système de gestion de la sécurité SGS). Il en est de même pour les établissements classés « AS » au titre de la nomenclature des installations classées. [4]

La *directive Seveso II* traite d'établissements, ce qui a pour conséquence l'absence de référence à une annexe listant des procédés et des activités. Cette démarche colle avec la pratique française et a pour avantage de couvrir l'ensemble des infrastructures desservant l'établissement comme les embranchements ferroviaires, les appontements, les bateaux à quai... Le texte exclut explicitement les pipelines, les ports et les gares de triage. Toutefois, la Commission examine ce type d'installations afin de garantir un niveau de sécurité équivalent à celui des établissements relevant de la directive. Les seuils de certains produits ont été modifiés et le champ d'application étendu à certaines activités : fabrication et stockage d'explosifs, installation d'élimination des déchets dangereux, installations nucléaires présentant des risques d'origine chimique. [64]

Un même établissement comporte souvent plusieurs installations qui peuvent faire l'objet d'études de dangers (EDD) individuelles. Les informations qui y sont contenues doivent notamment permettre d'identifier les sources de risque, les scénarios d'accident envisageables, leurs effets sur les personnes et l'environnement ainsi que leur probabilité d'occurrence et des éléments sur leur cinétique de développement.

Un guide indiquant les principes généraux à retenir pour les études de dangers a été élaboré par le groupe de travail méthodologie. L'analyse de risque est au cœur des études de dangers, qui indiquent pour chacun des scénarios envisagés, la nature et l'ampleur des conséquences qui en résulteraient ainsi que leur probabilité d'occurrence et leur cinétique qui doivent être prises en compte pour définir les grandes lignes d'une stratégie préventive et de lutte contre le sinistre.

Dans certains cas, cette étude des dangers réalisée par l'industriel est complétée, à la demande du préfet, par une analyse critique réalisée par un organisme tiers expert extérieur et indépendant. Plus d'une centaine d'analyses critiques sont ainsi réalisées chaque année.

Les études de dangers constituent la base indispensable pour l'établissement des plans de secours avec les plans d'opération interne (POI) et les plans particuliers d'intervention (PPI), de la communication avec le public au sein des CLIC pour les établissements AS, ou des SPPPI ainsi que d'une éventuelle maîtrise de l'urbanisation autour du site via les PPRT pour les établissements AS existants.

Pour les accidents susceptibles de provoquer des conséquences à l'extérieur de l'enceinte de l'usine, la *loi du 22 juillet 1987* relative à l'organisation de la sécurité civile, à la protection de la forêt contre l'incendie et la prévention des risques majeurs a défini le PPI, établi sous la responsabilité du préfet.

L'étude de dangers des établissements soumis à la *directive Seveso* doit être désormais réactualisée au moins tous les cinq ans. De même, les plans d'urgence (POI et PPI) doivent être testés et réexaminés tous les trois ans.

La *directive* introduit également la nécessité d'examiner les conséquences d'un accident d'une installation sur les installations voisines (effet "domino") tout en laissant une marge de manœuvre aux Etats membres pour apprécier ce concept. Il est désormais demandé une coopération entre établissements proches afin qu'ils échangent un certain nombre d'informations, dont leurs rapports de sécurité et leurs plans d'urgence, "*de façon appropriée*".

Une politique de maîtrise des risques sur le long terme nécessite enfin une bonne gestion de l'usage des sols. La maîtrise de l'urbanisation permet d'assurer la sécurité des personnes riveraines en évitant que de nouvelles personnes soient exposées. **La loi du 22 juillet 1987** a introduit dans la **loi du 19 juillet 1976** des servitudes d'utilité publique avec indemnisation des propriétaires concernés par l'exploitant de l'installation sous le contrôle des juges de l'expropriation en cas de litige.

La maîtrise de l'urbanisation au voisinage des sites industriels à risque est désormais incluse dans la directive. Elle permettra d'améliorer la sécurité pour les populations vivant à proximité de sites à risque, dans toute l'Union européenne. Cette nouvelle disposition concerne désormais l'ensemble des établissements relevant de la directive (seuils hauts ou bas définis en annexe) : pour les établissements existants, on tiendra compte des mesures techniques complémentaires déjà mises en place.

Le droit à l'information des citoyens a également été confirmé par la **loi du 22 juillet 1987** : *"Les citoyens ont un droit à l'information sur les risques majeurs auxquels ils sont soumis dans certaines zones du territoire et sur les mesures de sauvegarde qui les concernent"*. L'information préventive du public est bien un facteur de prévention à part entière. La directive élargit ainsi considérablement la participation du public dans différentes procédures : accessibilité du public aux informations contenues dans le rapport de sécurité, avis du public sur l'implantation d'un nouvel établissement, mise à la disposition du public de l'inventaire des substances dangereuses présentes dans l'établissement. De plus, les plans d'urgences externes (plan particulier d'intervention) sont élaborés en consultation avec le public après transmission des informations de l'exploitant aux autorités compétentes. Concernant les plans d'urgences internes (plan d'opération interne), les représentants du personnel sont consultés lors de leur élaboration. Ces dispositions confortent les principales prescriptions françaises déjà mises en place.

La **directive 96/82/CE (Seveso II) de 1996** repose sur un principe général de surveillance des installations dangereuses, tant par l'exploitant que par les autorités publiques. Les obligations de l'exploitant y sont renforcées mais aussi le rôle de l'inspection y est formalisé. Surtout, des moyens sont donnés à l'administration pour interdire soit la mise en exploitation, soit l'exploitation en cas d'insuffisance de mesures de prévention ou en cas d'absence de transmission des notifications, rapports de sécurité ou autres obligations d'information prescrites.

En France, la **loi du 19 juillet 1976**, relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement, parue quelques jours seulement après l'accident de Seveso a joué un rôle précurseur pour la réglementation européenne. Les modalités d'application de cette loi sont précisées dans le **décret du 21 septembre 1977**. Ces textes prévoient, pour les installations soumises à autorisation, la nécessité de réaliser une étude des dangers qui expose les dangers et justifie les mesures propres à réduire les effets et la probabilité d'un accident.

Pour la transposition de la **Directive 96/82/CE**, le dispositif a été essentiellement complété par le **décret du 28 décembre 1999** qui modifie la nomenclature des installations classées, ainsi que par l'arrêté du 10 mai 2000 qui est relatif à la prévention des accidents majeurs impliquant des substances ou préparations dangereuses présentes dans certaines catégories d'installations classées.

Enfin, la **directive européenne 98/94/CE** qui concerne la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail

s'applique également. L'essentiel du droit communautaire relatif à ce texte était déjà transposé en droit français par le *décret N° 92-1261 du 3 décembre 1992*. La protection des travailleurs doit notamment être assurée :

- Par la suppression ou la réduction des risques présentés par un agent chimique dangereux sur les lieux de travail, par la conception de procédés propres à éviter ou réduire le plus possible la libération d'agents chimiques dangereux,
- Par l'atténuation des effets physiques dangereux dus aux substances ou aux mélanges de substances chimiques instables.

Par ailleurs, les réacteurs et les équipements associés sont soumis à la *directive européenne 97/23/CE* concernant les appareils sous pression qui s'applique généralement pour des pressions (mesurées par rapport à l'atmosphère) supérieures à 0,5 bar. Cette directive a été transposée en droit français par le *décret N° 99-1046 du 13 décembre 1999* relatif aux équipements sous pression. Les points suivants, qui s'appliquent aux réacteurs, y sont mentionnés :

- Les équipements sous pression doivent être conçus pour supporter des charges correspondant à l'usage envisagé ainsi que pour d'autres conditions de fonctionnement raisonnablement prévisibles, avec notamment la prise en compte de la décomposition de fluides instables.
- Des dispositifs de protection (soupapes de sûreté, dispositifs à disques de rupture) sont prévus pour la limitation directe de la pression lorsque les limites admissibles pourraient être dépassées. Ils doivent être conçus et construits de façon à être fiables et adaptés aux conditions de service et à prendre en compte, s'il y a lieu, les exigences en matière de maintenance et d'essais de dispositifs.

La *directive 2003/105/CE*, modifiant la *directive 96/82/CE (Seveso II)*, a été publiée au Journal officiel de l'Union européenne le 31 décembre 2003. Ces nouvelles dispositions prennent en compte les études relatives aux propriétés dangereuses de certaines substances et le retour d'expérience de différents accidents survenus au sein de l'Union européenne depuis quelques années (pollution du Danube par des cyanures, en janvier 2000, à Baïa Mare en Roumanie, explosion d'artifices, en mai 2000, à Enschede aux Pays-Bas, explosion AZF, en septembre 2001, à Toulouse).

III-9. CONCLUSION

Les concepts et paramètres associés au scénario d'emballement thermique permettent de procéder à une évaluation du risque thermique et de mettre en place des mesures préventives adaptées selon la classe de criticité identifiée : ajustement des conditions opératoires, modifications des équipements, dimensionnement d'événements, etc. Toutefois, la connaissance précise des caractéristiques thermiques et cinétiques de la réaction de synthèse, et de la (des) réaction(s) secondaire(s) ou de décomposition sont indispensables. Comme la maîtrise de la chaleur produite et dissipée dans un réacteur passe par la compréhension des lois qui régissent les phénomènes thermiques.

Toutes ces données sont nécessaires pour l'identification des conditions cause d'emballement thermique et par de suite d'explosion thermique, afin de parfaire les dispositifs de prévention et de protection des réacteurs. Le dimensionnement des systèmes de décharge. Car Les évolutions actuelles de mise en œuvre des réactions chimiques s'orientent vers des dispositifs de production

continus et de taille relativement restreintes. Ces techniques sont maintenant reconnues sous le terme générique « d'intensification des procédés ».

CHAPITRE IV

**METHODOLOGIE D'ANALYSE DES
RISQUES / EVALUATION DES
DANGERS INHERENTS
EXCLUSIVEMENT A LA MISE EN
ŒUVRE DES REACTIONS**

PARTIE 1 / METHODOLOGIE D'ANALYSE DES RISQUES

IV -1. PREAMBULE : ANALYSE DES RISQUES

Il existe différentes méthodes d'analyse de risques adaptées aux installations industrielles. Le rapport intitulé "outils d'analyse des risques générés par une installation industrielle" décrit celles qui sont le plus couramment utilisées dans l'industrie. Parmi celles-ci, l'**HAZOP** semble être la méthode la mieux adaptée aux besoins de l'analyse des risques d'emballement thermique dans la mesure où elle permet de mettre en évidence les effets de la dérive des paramètres qui influencent directement le comportement de la réaction chimique, tels que la température, le débit de réactifs, l'agitation ou le refroidissement. Pour apprécier l'influence de ces paramètres, il est naturellement nécessaire de connaître les propriétés des substances mises en œuvre et leur comportement au sein du procédé.

D'une manière générale, l'analyse des risques permet de croiser un ensemble d'informations relatives à la connaissance du procédé, aux risques inhérents aux produits, aux risques de mise en œuvre de réactions chimiques non désirées, ainsi qu'aux facteurs organisationnels. L'objectif est d'évaluer la gravité que représente une situation donnée et d'apprécier la probabilité que cette situation se produise. On examine ensuite l'influence des moyens de sécurité tant de prévention que de protections, qualifiées de barrières ou dispositifs de sécurité. Eventuellement des mesures supplémentaires sont préconisées. Lors de l'examen des barrières de sécurité, on en profite pour déterminer celles qui paraissent essentielles et qui seront désignées comme « éléments importants pour la sécurité ». Les situations les plus dangereuses sont identifiées comme des scénarios à modéliser pour examiner de manière quantitative leurs conséquences.

L'analyse de risques est réalisée en plusieurs étapes. La première consiste à identifier les dangers, leurs sources et les éléments qui peuvent être la cible des conséquences d'un accident. L'utilisation d'une méthode d'analyse de risques permet ensuite de décrire les scénarios d'accident et d'identifier les barrières existantes. A partir de là, le risque est estimé en termes de gravité et de probabilité. L'acceptabilité de la menace est étudiée en fonction des attentes des différentes parties prenantes : exploitant, administration, élus, riverains et public. Si le risque est jugé inacceptable des barrières supplémentaires, organisationnelles (actions régies par des procédures) ou techniques (actions régies par des alarmes et des automatismes) sont proposées afin d'aboutir à un niveau de gravité et de probabilité jugé acceptable.

Dans le cadre d'une étude de dangers, il est d'usage de procéder à l'analyse en deux étapes. Une étude préliminaire des risques permet d'identifier les scénarios les plus critiques qui font ensuite l'objet d'une étude détaillée. Pour les procédés chimiques, la conduite de cette démarche d'analyse de risque ne peut être menée efficacement que si l'on dispose d'une bonne connaissance du potentiel de danger d'origine thermique. Une bibliographie importante existe dans ce domaine.

En préalable à l'analyse de risques il faut de plus disposer d'informations sur les points suivants :

- Le retour d'expérience (incidents, accidents) propre à l'installation ainsi qu'à d'autres installations du même type ;
- Les différents risques inhérents à chacun des produits mis en jeu : propriétés physiques, propriétés chimiques, toxicité, explosibilité...
- Les caractéristiques du procédé (processus opératoire, mode de contrôle, dispositifs de sécurité, capacité de refroidissement) et les déviations possibles ;

- Le mécanisme réactionnel ;
- Les caractéristiques thermocinétiques de la réaction chimique.

IV-2. INTRODUCTION

Afin de prévenir les risques associés à un procédé, un certain nombre de méthodologies ont été développées pour procéder à une analyse systématique des risques et de leurs conséquences (*Selon Brown, 1999*). Ces méthodologies servent à mettre en évidence toutes les sources de dangers, à identifier les risques posés par les éléments du système et leurs interactions, à anticiper des dérives et mettre en place des mesures de sécurité (ou barrières dans le cas d'accidents majeurs), pour d'une part éviter que ces déviations apparaissent et d'autre part en limiter les conséquences dans les cas où cette déviation ne pourrait être corrigée.

L'application de méthodes d'analyse de risques permet donc de regrouper un certain nombre de données dans le but de maintenir à tout instant l'installation en sécurité que ce soit en fonctionnement normal ou en marche dégradée.

Il existe de nombreuses méthodologies disponibles. Tixier et al. (2002) ont recensé de manière non exhaustive 62 méthodologies relatives au risque chimique et au transport de matières dangereuses.

Elles s'articulent toutes autour de trois phases :

- Une phase de définition du système et de son environnement (description du site et de l'environnement, recensement des activités dangereuses, matériaux, produits, équipements,...)
- Une phase d'identification et d'évaluation des dangers. Après avoir choisi une méthode adaptée, cette évaluation peut être menée de manière déterministe ou probabiliste.
- Une phase de hiérarchisation afin de faire ressortir les risques prédominants parmi les résultats des deux premières phases.

Malgré ces caractéristiques communes, chacune de ces méthodologies conserve sa spécificité. Le choix de la méthode la plus appropriée au problème étudié peut s'avérer parfois difficile. Pour orienter ce choix, *Laurent* (2003) propose les critères suivants : Les motivations des participants, le type de résultats demandés, la nature des informations disponibles, les caractéristiques du problème à analyser, la perception des risques et l'expérience de l'équipe. Il est quelquefois recommandé de mener en parallèle plusieurs méthodes complémentaires.

A une autre échelle, le projet européen initié en 2002 sous le nom *ARAMIS (Accidental Risk Assessment Methodology for Industries in the framework of Seveso II directive)* a tenté de répondre à cette problématique en mettant en place un outil harmonisé d'évaluation des risques à destination des évaluateurs de risques, des gestionnaires industriels et des pouvoirs publics afin d'homogénéiser et d'améliorer les compétences en matière de gestion des risques et fournir un outil d'aide à la décision commun à tous.

Ce projet s'est achevé en 2004 avec la formalisation d'une méthodologie d'analyse des risques (*Selon Salvi, 2006*) répondant aux exigences de la directive Seveso II et incluant les aspects suivants :

- Evaluation des conséquences des scénarios d'accidents,

- Evaluation de l'efficacité du système de management de la sécurité réduisant la probabilité d'occurrence des accidents majeurs,
- Estimation de la vulnérabilité de l'environnement susceptible d'être affecté par des accidents.

Il est possible de retrouver la description de chacune des méthodes existantes dans de nombreux ouvrages et publications (*Khan*, 1998 ; *Villemeur*, 1988 ; *C.Ceps*, 1992). Dans l'industrie chimique, on recense quatre méthodes principalement utilisées (*Uich*, 1998) :

- L'analyse préliminaire des risques,
- La méthode **HAZOP**,
- La méthode par arbres des défaillances,
- La méthode par arbres d'événements.

IV-3. ANALYSE PRELIMINAIRE DES RISQUES (APR)

Le terme « préliminaire » dans l'analyse préliminaire des risques signifie préalable à la prise de décision et à la confirmation de l'investissement. En aucun cas, l'idée de « préliminaire » est synonyme de succinct ou simplifié. L'analyse préliminaire des risques constitue un processus continu dans les différentes étapes d'un projet depuis le stade de la recherche jusqu'aux études de base et couvrant donc les étapes de faisabilité et d'avant-projet.

C'est à ce stade, en effet, que s'effectuent les choix primordiaux :

- Choix du processus chimique ;
- Choix des matières premières et sources d'énergie ;
- Choix des opérations unitaires ;
- Architecture du procédé ou du système ;
- Dimensionnement des appareils et de leurs caractéristiques.

L'analyse préliminaire des risques (APR), aussi appelée préliminaire des dangers (APD) a été élaborée par l'armée américaine dans les années 1960. Ensuite elle a été utilisée par un certain nombre d'industries, notamment l'aéronautique, la chimie et le nucléaire. L'union des industries chimiques (UIC) diffuse un guide méthodologique adapté à l'industrie chimique et recommande son utilisation en France depuis le début des années 1980. [65]

L'objectif de cette méthode est d'identifier les événements dangereux redoutés, c'est-à-dire avant qu'un accident ait lieu. Pour ce faire on passe en revue les éléments présents dans l'installation et les activités qui s'y déroulent pour rechercher les sources de danger et examiner la possibilité qu'un événement redouté ne se produise. Dans le cas d'un système, on examine ses constituants et son fonctionnement. Le cas échéant, les conséquences dommageables sont examinées. L'importance des différents risques identifiés est en général évaluée de façon qualitative ou semi-qualitative.

Cette méthode peut s'appliquer de façon globale sans nécessiter une connaissance détaillée de l'installation étudiée. C'est une première étape avant de se lancer dans des analyses plus détaillées. Le terme préliminaire signifie qu'elle peut être utilisée soit dans une phase préliminaire de développement d'un nouveau système, au stade de la conception, lorsque peu d'informations sont disponibles, ou comme étape préliminaire d'une analyse de risque, pour identifier les risques et

déterminer leur importance pour une installation simple. Elle est décrite dans le standard MIL-STD-882, mais il en existe de nombreuses variantes, qui en particulier, fournissent des tableaux de résultats sous des formes différentes. [67]

On parle plutôt d'*APD (Analyse Préliminaire des Dangers)* ou *Preliminary Harzard List (PHL)* lorsque la vraisemblance et la gravité du risque ne sont pas évaluées. Cette norme pour prendre en compte l'évolution en matière d'analyse et de gestion des risques elle a fait l'objet de révisions successives depuis sa première version en 1969, c'est donc une norme vivante, qui fournit des recommandations adaptées aux besoins actuels.

IV-4. METHODE HAZOP

La méthode HAZOP, pour Hazard and Probability Studies, est une méthode d'analyse des risques qui a été développée par la société Imperial Chemical Industries (ICI) au début des années 1970 (Par Lawley, 1974) spécialement pour l'industrie chimique. Elle a depuis été adaptée dans différents secteurs d'activité. L'Union des Industries Chimiques (Uich, 1980) a publié en 1980 une version française de cette méthode. Le principe de cette méthode a pour but d'analyser systématiquement tous les dysfonctionnements des paramètres de fonctionnement des différents éléments ou le désenchaînement des étapes opératoires, tout en recherchant celles qui représentent un danger potentiel ainsi que les dérives des paramètres d'une installation en vue d'en identifier les causes et les conséquences. [66]

Cette méthode est particulièrement utile pour l'examen de systèmes thermo-hydrauliques, pour lesquels des paramètres comme le débit, la température, la pression, le niveau, la concentration... sont particulièrement importants pour la sécurité de l'installation. Elle utilise pour les opérations incluant des systèmes mettant en jeu des flux de matières ou d'énergies caractérisés par paramètres tels que la température, le débit etc.

De par sa nature, cette méthode requiert notamment l'examen de schémas et plans de circulation des fluides instrumentés ou schémas PID (*Piping and Instrumentation Diagram*).

IV-4-1. PRINCIPE GENERAL

La méthode **HAZOP** consiste à analyser les dérives potentielles (ou déviations) des principaux paramètres liés à l'exploitation de l'installation. Identifier les risques liés ou déviations et étudier tous en mettant en œuvre les mesures de préventions et de protection.

Donc les principales étapes suivies par cette méthode sont les suivantes : [11]

- La définition du cadre dans lequel celle-ci se déroule puis la recherche la collecte d'information et l'observation ;
- Description et modélisation de l'installation ;
- Définition des points d'étude ;
- Caractérisation par des variables ;
- Sélection des dérives représentant des dangers dommageables ;
- Recherche de leurs effets et causes probables ;
- Evaluation de la probabilité et de la gravité ;
- Organisation d'un bilan d'analyse d'action et rédaction du rapport d'analyse.

Pour chaque partie constitutive du système examiné (ligne ou maille), la génération des dérives est effectuée de manière systématique par l'application :

- De mots clés comme par exemple « Pas de » ; « Plus de » ; « Moins de » ; « Trop de »,
- Sur des paramètres associés au système étudié. Des paramètres couramment rencontrés concernent la température, la pression, le débit, la concentration mais également le temps ou des opérations à effectuer.

Le groupe de travail doit ainsi s'attacher à déterminer les causes et les conséquences potentielles de chacune de ces dérives et à identifier les moyens existants permettant de détecter cette dérive, d'en prévenir l'occurrence ou d'en limiter les effets. Le cas échéant, le groupe de travail pourra proposer des mesures correctives à engager en vue de tendre vers plus de sécurité.

A l'origine, l'HAZOP n'a pas été prévue pour procéder à une estimation de la probabilité d'occurrence des dérives ou de la gravité de leurs conséquences, était un outil qualitatif et c'est avec le temps que son rôle à changer Cet outil est donc qualifié de qualitatif.

Néanmoins, dans le domaine des risques accidentels majeurs, une estimation à priori de la probabilité et de la gravité des conséquences des dérives identifiées s'avère souvent nécessaire. Dans ce contexte, la méthode d'HAZOP, pour qu'elle soit efficace, doit donc être complétée par une analyse de la criticité des risques sur les bases d'une technique quantitative simplifiée. [66]

Cette méthode est basée sur l'imagination des différents dangers potentiels ou celle liées à la source de fonctionnements possibles, elle prend en considération chaque partie du procédé et chaque partie de dérives, tout en utilisant une liste de mot associé aux paramètres du procédé. En posant une batterie de questionnements sur la pertinence et la possibilité des dérives possibles, en prennent compte les causes et les conséquences sources de dangers.

Pour la conception de l'équipe de travail, elle est constituée par les membres suivants :

- L'ingénieur du projet (personne responsable de repère les dangers et les problèmes liés aux problèmes de fonctionnement et veille à minimiser les coûts);
- L'ingénieur procédé (c'est la personne chargé de la schématisation de l'installation) ;
- Un ingénieur expert en matière d'exploitation d'installation ;
- Un ingénieur expert en régularisation et contrôle ;
- Un ingénieur chimiste dans le cas où l'installation inclut des produits chimique ou réactionnels) ;
- Un animateur qui veille au bon déroulement de la procédure expert de la méthode **HAZOP**.

L'utilisation de la méthode **HAZOP** implique son utilisation à un certain endroit de la représentation du procédé, et cela nécessite l'utilisation d'un **P&ID (Piping and Instrumentation Diagram)**, qui est un diagramme définitionnel de tous les équipements d'un procédé industriel, et il est utilisé par la plupart des ingénieurs du fait de la schématisation et la description d'un procédé.

L'animateur commence en choisissant un équipement de la liste et connu par l'ensemble (matrice potentielle) de l'équipe et un mot-guide adéquat. L'importance de la combinaison paramètre) et mot-guide réside dans l'identification des dérives et cela est parfaitement démontré dans le tableau (IV-4) qui permet d'interpréter les combinaisons paramètres et mots-guides considérées.

Les retombées des dérives suggérées qui sont en rapport avec le mot-guide sont examinées par des experts en posant une multitude de questions sur la nature, ou la probabilité d'occurrence, suivies par les causes et conséquences de la dérive accompagnées d'explication et d'éclaircissement. Lorsque l'examen du mot-guide est terminé, l'équipe de travail passe au mot suivant pour cet équipement, après l'équipement suivant est choisi et ainsi de suite.

Après avoir considéré et examiné chaque équipement, une analyse de la pertinence du plan d'action est réalisée suivie de la mise en point des différentes mesures préventives, qui sont soumises à une validation de l'équipe.

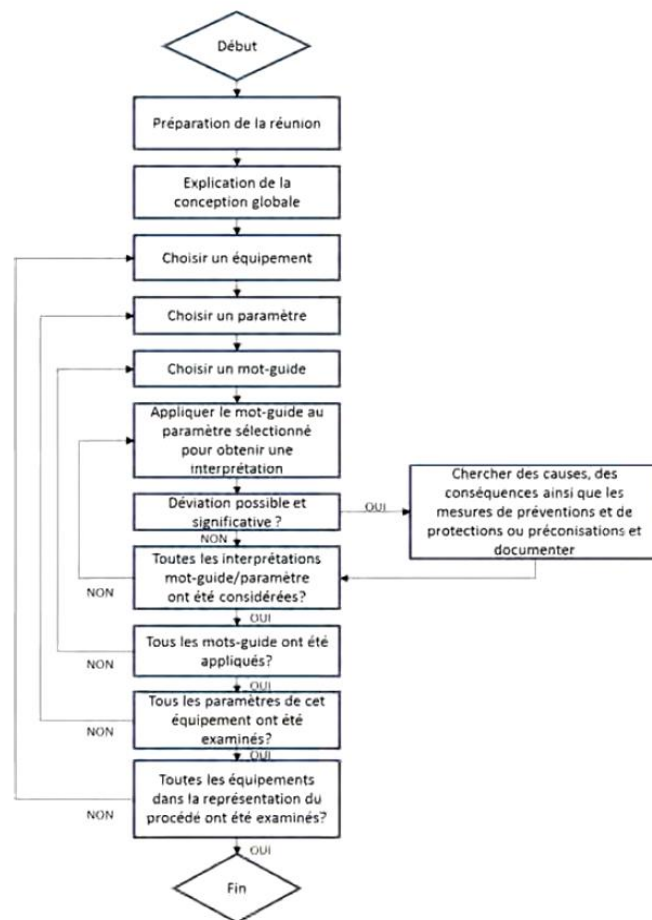


Figure IV-1 : Le diagramme de la procédure adoptée lors d'une réunion HAZOP

Les principaux mot-guides et leurs significations sont présentés dans le Tableau (IV.4)

Dans un souci d'exhaustivité et afin de ne pas passer à côté d'une déviation potentiellement dangereuse du système, l'étude **HAZOP** procède d'une démarche systématique.

Tableau IV-1 : Les principaux mots-guide et signification générale

<i>Mot-guide</i>	<i>Signification</i>
Pas de	Négation totale de l'intention de conception
Plus	Augmentation quantitative
Moins	Diminution quantitative
En plus de	Modification/augmentation qualitative
Partie de	Modification/diminution qualitative
Inverse	Contraire logique de l'intention de conception
Autre que	Remplacement total

Dans une première approche, une démarche semi-quantitative pourra être retenue. Cette adaptation semi-quantitative de l'**HAZOP** est explicitée dans la norme CEI 61882 (2001) « Etudes de danger et d'exploitabilité (études **HAZOP**) - Guide d'application ».

Après avoir défini le système à étudier, l'organisation de l'étude **HAZOP** peut s'articuler autour de trois étapes principales (étude CEI 2001) :

▪ **Phase 1** : Une phase préparatoire permettant entre autre de choisir l'équipe de travail (**Définitions**)

- Définir le domaine d'application
- Définir la responsabilité
- Choisir l'équipe

▪ **Phase 2** : Une phase d'examen avec la mise en œuvre de la méthode à proprement parler (**Préparation, Examen**)

✓ **PREPARATION**

- Dresser le plan d'étude
- Collecter les données
- Convenir de la méthode de compte-rendu
- Estimer le temps
- Fixer un échéancier

✓ **EXAMEN**

- Diviser le système en parties
- Choisir une partie et définir l'intention de conception
- Identifier la déviation avec les mots-guides sur chaque élément
- Identifier les conséquences et les causes
- Vérifier s'il existe un problème significatif
- Identifier les mécanismes de protection, de détection et de signalisation
- Identifier les remèdes ou compromis possibles
- Convenir des mesures à prendre
- Répéter pour chaque élément, puis pour chaque partie du système.

▪ **Phase 3** : Une phase de suivi des résultats (*Documentation et Suivi*)

- Enregistrement de l'examen
- Signer la documentation
- Dresser le compte-rendu de l'étude
- Suivre l'application des mesures
- Réétudier certaine partie du système
- Dresser le compte rendu final

IV-4-2. PHASE PREPARATOIRE

IV-4-2-1. EXIGENCES DE CONCEPTION ET INTENTIONS DE CONCEPTION

La méthode **HAZOP** exige la définition du système à étudier ainsi que les exigences de conception qualitative et quantitative auxquelles le système doit satisfaire. Comme il est nécessaire d'identifier les conditions d'utilisation correcte et de mauvaise utilisation raisonnablement prévisibles de la part de l'utilisateur. [68]

IV-4-2-2. CONSTITUTION DE L'EQUIPE DE TRAVAIL

La mise en œuvre de la méthode **HAZOP** réside sur le fait de la constitution de l'équipe de travail, qui ont une connaissance plus au moins précise de l'installation ou du projet. C'est aussi un élément déterminant pour la réussite de la mise en œuvre de la méthode **HAZOP**. Comme il est nécessaire (bénéfique) de choisir des intervenants ayant des visions complémentaires face aux problèmes posés et de choisir des membres de profil différents et des spécialités du thème de recherche et de la sécurité. [65]

L'encadrement de l'équipe est également un point clé : Le chef de séance doit mener les débats, structurer la réflexion et s'assurer que les conclusions finales prennent en compte l'ensemble des avis émis par tous les participants. Le chef d'équipe est secondé par le secrétaire de séance : Le secrétaire de séance tient un rôle primordial, puisqu'il consigne au fur et à mesure de la réflexion les différentes observations et décisions du groupe de travail. [7]

L'interdisciplinarité est en outre un atout de taille. Il est évidemment conseillé de compter parmi les membres de l'équipe des spécialistes du procédé étudié ainsi que des spécialistes de la sécurité. Enfin, il est également important de porter attention au nombre d'intervenants : Il faut trouver un équilibre entre une assez grande diversité et complémentarité des points de vues et un cadre propice au dialogue dans lequel chacun aura la liberté d'exprimer ses idées. [66]

IV-4-2-3. CONSTITUTION DES DOCUMENTS DE TRAVAIL

Les réunions **HAZOP** nécessitent un travail préalable conséquent car il est nécessaire de collecter et mettre à jour l'ensemble des informations techniques sur le procédé. En effet, ces informations et l'ensemble des documents doivent être accessibles à l'ensemble de l'équipe durant la session de travail. En particulier, une des conditions préalables à la réalisation de l'examen est de disposer d'une représentation précise et complète de la conception du système étudié. [65]

Les documents de travail doivent inclure le plan de conception, qui est un modèle descriptif du système montrant de façon qualitative et quantitative la fonction de chaque partie et élément

d'un système. Ils doivent également décrire les interactions du système avec d'autres systèmes, avec son utilisateur et son environnement.

Ils doivent aussi disposer de schémas ou diagramme représentatifs avec précision des systèmes d'écoulements (en général un PID) et des schémas de canalisation de l'instrumentation et comportant les spécifications du matériel des équipements et des équipements standards sans oublier les informations descriptives des interactions du système avec d'autres systèmes.

IV-4-3. SESSION DE TRAVAIL ET MISE EN ŒUVRE DE LA METHODE HAZOP

La mise en œuvre de l'étude « *HAZOP* » se déroule sur une ou plusieurs sessions de travail. Réunies autour du PID et de l'ensemble des documents collectés lors de la phase préparatoire et après la présentation faite par le chef d'étude des grands traits d'action et de conception ainsi que l'identification des dangers et problèmes d'exploitation déjà répertoriés, l'équipe de recherche passe à l'examen de chaque élément du système pour y rechercher des déviations potentielles par rapport à l'intention de conception et susceptible d'engendrer des déviations indésirables. [7]

Afin de réaliser une étude complète le chef d'étude oriente les débats autour d'un système de questions dans lequel interviennent des « mots-guides » prédéfinis, stimuler l'imagination, soulever des idées et des discuter afin d'augmenter les chances de réalisation d'une étude complète (voir tableau IV.4).

IV-4-4. ENREGISTREMENT ET SUIVI DES RESULTATS

L'étude entamée par l'équipe de recherche, doit au moins aboutir aux résultats suivants :

- L'obtention d'informations sur les dangers identifiés et les mesures prises pour leurs détections ou l'atténuation de leurs effets le moment venu, autrement tous les détails sur les dangers et problèmes d'exploitabilité identifiés ainsi que des détails sur les dispositions prises, le cas échéant, pour leur détection et/ou leur atténuation ;
- Les mesures préventives capables de dissoudre les incertitudes découvertes lors de l'étude ;
- Les indications ou recommandations pour l'annulation ou l'atténuation des effets liées aux dangers ou des problèmes identifiés sur la base des connaissances de l'équipe de recherche du système étudié.

L'ensemble des points évoqués durant la réunion, la liste des parties considérées pendant l'analyse, la liste de tous les schémas, le nom des participants...doivent figurer dans un compte rendu détaillé incluant tous les points évoqués durant la réunion. Par contre, les résultats des études de déviations et les principales conclusions et dispositions requises peuvent être consignés sous forme de tableaux ou de formulaire afin de visualiser clairement et rapidement les risques du système et les actions à mettre en œuvre (Selon Uich, 1998). [35]

IV-4-5. LIMITES ET AVANTAGES DE LA METHODE

La méthode **HAZOP** est systématique, méthodique et efficace pour les systèmes à circulation de fluides. Elle comporte en la recherche des dérives potentielles pour chaque composant du système. Mais cette méthode comporte quelques lacunes rendant l'identification des défaillances compliquées tel que la difficulté d'analyser les évènements résultant de la combinaison simultanée de plusieurs dérives ou de designer et d'attribuer des mots-clés à une partie du système étudié. [7]

Ces limites sont du faite que les systèmes étudiés sont généralement composés de parties interconnectées si bien qu'une dérive survenant dans une ligne ou maille peut avoir des conséquences néfastes sur le système ou à l'inverse des causes dans une maille voisine et inversement. Bien entendu, il est possible a priori de reporter les implications d'une dérive d'une partie à une autre du système. Toutefois, cette tâche peut rapidement s'avérer complexe.

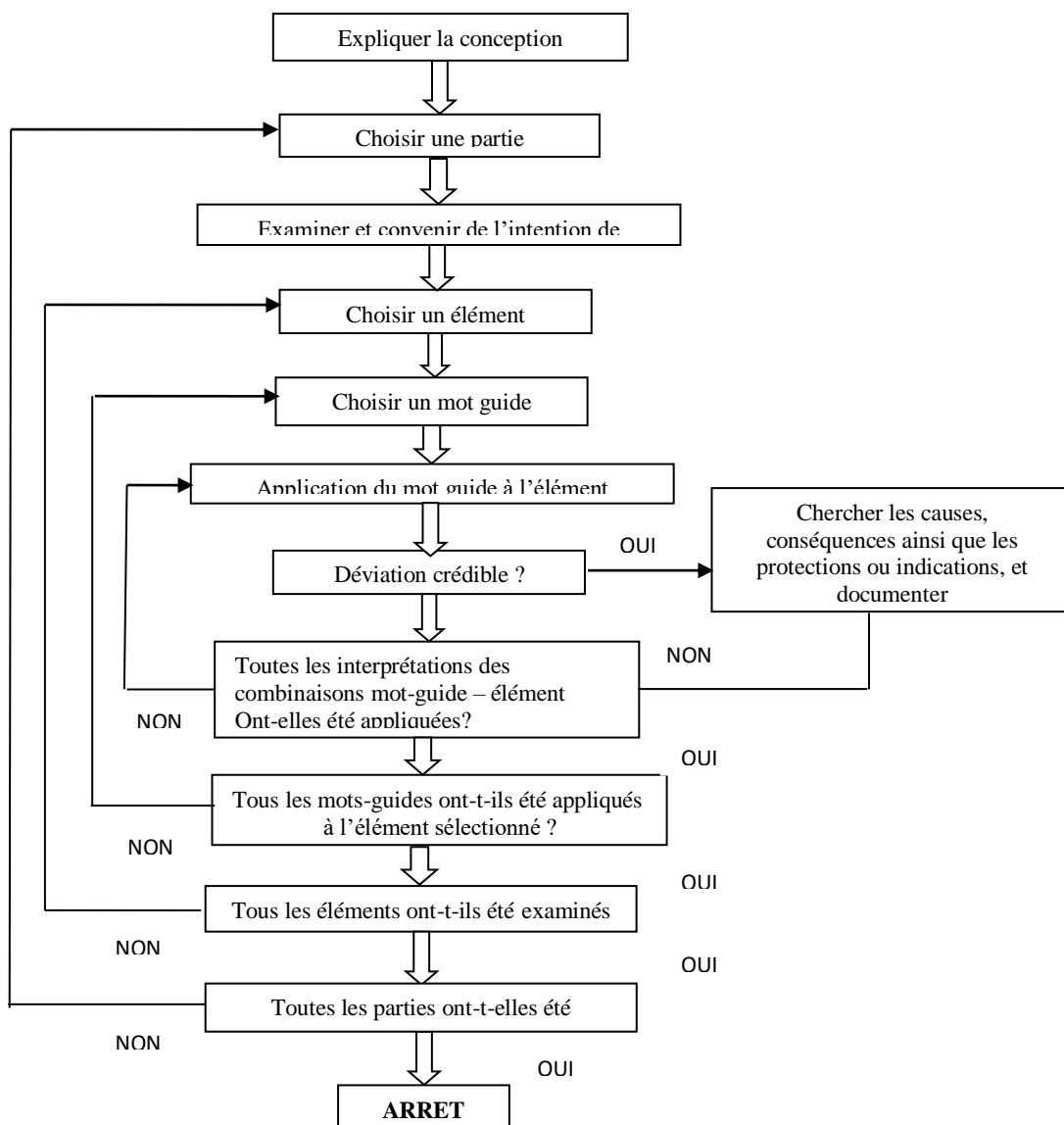


Figure IV.2 : Organigramme de la procédure de l'examen Hazop

IV-5.L'ARBRE DE DEFAILLANCE

IV-5-1. HISTORIQUE ET DOMAINE D'APPLICATION

L'analyse par arbre de défaillance fut historiquement la première méthode de mise au point en vue de procéder à l'examen systématique des risques. Elle a fait son apparition et a été élaborée au début dans les années 1962 par le biais de la compagnie américaine **Bell Téléphone** et fut expérimentée pour l'évaluation de la sécurité des systèmes de tir de missiles. Elle vise à déterminer les combinaisons d'évènements et les enchaînements possibles pouvant conduire à un évènement redouté pris comme référence. [68]

Les domaines d'application de la méthode d'analyse par arbre de défaillance se sont élargis au fil du temps : Tels que l'aéronautique, le nucléaire, l'industrie chimique etc... comme elle a été utilisée pour analyser après coup à posteriori les causes des accidents qui se sont déjà produits. Dans ces cas, l'évènement redouté final est généralement connu car observé. On parle alors d'analyse par arbre des causes, l'objectif principal étant de déterminer les causes réelles qui ont conduit à l'accident.

IV-5-2.PRINCIPE

L'analyse par arbre de défaillances est une méthode de type déductif. En effet, il s'agit, à partir d'un évènement redouté défini a priori, de déterminer les enchaînements d'évènements ou combinaisons d'évènements pouvant finalement conduire à cet évènement tel que l'emballement thermique. Cette analyse permet de remonter de causes en causes jusqu'aux évènements de base susceptibles d'être à l'origine de l'évènement redouté.

L'analyse par arbre de défaillances est basée sur la déduction. En effet, il s'agit, à partir d'un évènement redouté défini a priori, elle vise à déterminer les combinaisons et/ou enchaînements d'évènements possibles pouvant finalement conduire à l'évènement tel que l'emballement thermique tant redouté et cela à partir d'une simple définition approximative. Elle permet de remonter de causes en causes jusqu'aux évènements de base susceptibles d'être à l'origine de l'évènement redouté. Les évènements de base correspondent généralement à des : [7]

- Les évènements élémentaires (récurant) qui sont suffisamment connus et décrits par ailleurs pour qu'il ne soit pas utile d'en rechercher les causes, d'une part et d'autre part parce que la probabilité d'occurrence est également connu d'avance ;
- Les évènements ne pouvant être considérés comme élémentaires (non-récurant) mais dont les causes ne seront pas développées faute d'intérêt ;
- Les évènements dont les causes seront développées ultérieurement pour cause d'une nouvelle analyse ;
- Les évènements survenant normalement (normaux) qui se manifestent de manière récurrente lors du fonctionnement d'un procédé ou d'une installation.

L'analyse par arabe de défaillances est basée sur trois principe, les évènements redoutés sont indépendants, ils ne seront pas décomposés faute de renseignements ou d'intérêt ou parce que il est impossible, ou parce que leur fréquences d'apparition sont évaluables.

Ainsi, l'analyse par arbre des défaillances permet d'identifier les successions et les combinaisons d'évènements qui conduisent des évènements de base jusqu'à l'évènement

indésirable retenu. Les liens entre les différents évènements identifiés sont réalisés grâce à des portes logiques (de type « ET » et « OU » par exemple). [65]

Les portes logiques (par exemple de type «*ET*» et «*OU*») créent des liens entre les différents évènements identifiés, grâce à une symbolique graphique particulière qui présente les résultats dans une structure arborescente. Donc il est possible à partir des évènements de base identifiés d'évaluer mathématiquement la probabilité de survenir l'évènement final.

Les conventions de présentation sont proposées dans la norme *CEI 61025 :1990 « Analyse par Arbre de Panne (APP) »*.

A l'aide de règles mathématiques et statistiques, il est alors théoriquement possible d'évaluer la probabilité d'occurrence de l'évènement final à partir des probabilités des évènements de base identifiés.

L'analyse par arbre des défaillances d'un évènement redouté peut se décomposer en trois étapes successives :

- Définition de l'évènement redouté étudié,
- Elaboration de l'arbre,
- Exploitation de l'arbre.

Il convient d'ajouter à ces étapes, une étape préliminaire de connaissance du système qui est primordial pour mener l'analyse et qu'elle nécessite le plus souvent une connaissance préalable des risques.

IV-5-3. DEFINITION DE L'EVENEMENT REDOUTE

La définition de l'évènement final, qui fera l'objet de l'analyse, est une étape cruciale pour la construction de l'arbre. La construction de l'arbre de défaillances repose sur le fait que l'objet de l'analyse, qui est la définition de l'évènement final redouté de manière précise, plus simple sera l'élaboration de l'arbre des défaillances. Par ailleurs, s'agissant d'une méthode qui peut se révéler rapidement lourde à mener, n'est réservée que pour les évènements particulièrement critiques. [7]

En ce sens les méthodes d'analyse inductives tel que (*HAZOP, APR...*) permettent l'identification des principaux évènements redoutés et qui méritent l'analyse par arbre de défaillances par exemple (le risque d'incendie et/ou d'explosion, les rejets atmosphériques de produits toxiques ou inflammables).

De manière classique, les évènements considérés peuvent concerner :

- Le rejet à l'atmosphère de produits toxiques ou inflammables à l'origine d'un emballement thermique,
- Le risque d'incendie,
- Le risque d'explosion...
- Autres...

IV-5-4. LIMITES ET AVANTAGES

La détermination des combinaisons et/ou enchaînements d'événements possibles pouvant engendrer l'évènement final redouté est le principal avantage qui jailli de cette méthode. Cette possibilité permet une bonne adéquation avec l'analyse d'accidents passés qui montre que les accidents majeurs observés résultent le plus souvent de la conjonction de plusieurs évènements qui seuls n'auraient pu entraîner de tels sinistres et l'adéquation de plusieurs évènements, qui seul n'auraient pas pu entraîner de tels effets. Par ailleurs, en visant à l'estimation des probabilités d'occurrence des évènements conduisant à l'évènement final, elle permet de disposer de critères pour déterminer les priorités pour la prévention d'accidents potentiels. [11]

L'analyse par arbre des défaillances porte sur un événement particulier et son application à tout un système peut s'avérer fastidieuse. En ce sens, il est conseillé de mettre en œuvre au préalable des méthodes inductives d'analyse des risques. Ces outils permettent d'une part d'identifier les évènements les plus graves qui pourront faire l'objet d'une analyse par arbre des défaillances et d'autre part, de faciliter la détermination des causes immédiates, nécessaires et suffisantes au niveau de l'élaboration de l'arbre.

❖ Remarque :

La méthode par arbre de défaillance est cependant une méthode qui n'est pas souvent utilisée pour l'analyse des risques type emballement thermique.

IV-6. ARBRE D'EVENEMENT

IV-6-1. HISTORIQUE ET DOMAINE D'APPLICATION

L'une des premières méthodes qui fut développée pour l'analyse des risques (l'évaluation des risques) liés aux centrales nucléaires à eau légère, fut l'analyse par arbre d'évènement. Particulièrement utilisée dans le domaine du nucléaire, son utilisation s'est étendue à d'autres secteurs d'activité telle l'industrie chimique. [69]

Elle fut développée au début des années 1970. Son champ d'application s'est élargi au fil du temps du fait de sa complexité et de sa ressemblance avec l'analyse par arbre de défaillances. Cette méthode diffère de l'analyse par arbre de défaillance, puisqu'elle s'applique préférentiellement sur les sous-systèmes bien déterminés. Elle apporte une aide précieuse pour traiter des systèmes comportant de nombreux dispositifs de sécurité et de leurs interactions. [66]

À l'instar de l'analyse par arbre des défaillances dont elle s'inspire, elle permet l'estimation de probabilité d'occurrence de séquences accidentelles. Cette méthode est particulièrement utilisée dans le domaine de l'analyse après accidents en vue d'expliquer les conséquences observées résultant d'une défaillance du système.

VI-6-2.PRINCIPE

L'analyse par arbre des défaillances, comme nous l'avons vu précédemment, vise à déterminer, dans une démarche déductive, les causes d'un événement indésirable ou redouté retenu à priori. À l'inverse, l'analyse par arbre d'évènements suppose la défaillance d'un composant ou d'une partie du système et s'attache à déterminer les évènements qui en découlent. [7]

Donc l'analyse par arbre d'évènement à l'instar de l'arbre de défaillance repose sur la déduction et la supposition à partir d'un évènement initiateur ou d'une défaillance d'origine, à prédire une défaillance d'un composant du système ou d'une partie de ce dernier, et par de suite à déterminer les évènements qui en découlent. Soit cette méthode permet l'estimation de la dérive fonctionnelle systématique du système ou dispositifs de détection sécuritaires (alarme, intervention...) humaine ou organisationnels en envisageant de manière systématique le fonctionnement ou la défaillance des dispositifs de détection, d'alarme, de prévention, de protection ou d'intervention... Ces dispositifs peuvent concerner aussi bien des moyens automatiques qu'humains (intervention des opérateurs) ou organisationnels (application de procédure).

IV-6-3.DEROULEMENT

La démarche généralement retenue pour réaliser une analyse par arbre d'évènement est la suivante :

- Définir l'évènement initiateur à considérer ;
- Identifier les fonctions de sécurité prévues pour y faire face ;
- Construire l'arbre ;
- Décrire et exploiter les séquences d'évènements identifiées.

De toutes les manières, la réalisation de l'analyse par arbre de défaillance est défini comme suit :

IV-6-3-1. DEFINITION DE L'EVENEMENT INITIATEUR

La définition de l'évènement initiateur est une démarche importante et lourde en même temps, c'est pour cela qu'il faut bien choisir l'évènement potentielle qui peut conduire à une situation critique, à condition de connaître au moins partiellement les principaux risques émanant de l'installation pour la réalisation d'une analyse poste accidents. Après l'identification des accidents potentiels, il est primordial d'élaborer un arbre d'évènement. D'après cela on peut dire que cette méthode est complémentaire aux méthodes telles que « *HAZOP* » ou « *APR* ». [65]

IV-6-3-2. IDENTIFICATION DES FONCTIONS DE SECURITE

Les barrières de sécurité représente un rempart majeur face aux évènements initiateur, en essayant d'empêcher l'accident originel majeur redoute. Parmi ces mesure on peut-on site la détection de l'évènement et sa signalisation par alarme, le déploiement de mesures visant à limiter sa propagation, la réduction des effets initiateurs de l'évènement. Ces actions peuvent aussi être réalisées par des dispositifs automatiques ou par des opérateurs. Pour les systèmes tel que les réacteurs chimiques en cas de défaillance du système de refroidissement les dispositifs suivant sont prévus : [64]

- La détection de montée de température au sein du réacteur ;
- Prévenir l'opérateur en cas de montée de température ;
- Rétablir le fonctionnement normal du système de refroidissement ;
- Arrêter la propagation de la réaction.

Il est important de déterminer l'ordre chronologique de déclenchement de ces fonctions suite à l'évènement initiateur et les seuils commandant leur mise en œuvre, ces information sont d'autant

importantes pour savoir le temps nécessaire pour la mise en place de ces mesures de sécurité et la mise en place d'un tableau chronologique des fonctions de sécurité.

IV-6-3-3. CONSTRUCTION DE L'ARBRE

La construction de l'arbre de défaillance consiste à déterminer à partir de l'évènement indésirable d'envisager soit le bon fonctionnement ou la défaillance de la première mesure de sécurité. La représentation schématique de l'évènement initiateur est représenté par un trait horizontal, le nœud représente la première fonction de sécurité et la branche supérieure représente le bon fonctionnement de la mesure de sécurité et concernant la branche inférieure la défaillance de la fonction. [35]

En suite on examine le développement de chaque branche en considérant de manière systématique le bon fonctionnement ou la défaillance de la mesure de sécurité. Mais cette démarche n'est suffisante pour construire un arbre de défaillance c'est pour cela qu'il est primordial d'observer d'autres points durant la construction de l'arbre :

- En cas de dépendance entre les fonctions la fonction primaire doit être considérée avant la fonction secondaire ;
- Si l'échec d'une fonction engendre l'échec d'une autre fonction, le succès de cette dernière n'est pas retenue ;

Le respect de ces quelques règles en plus de l'élimination des branches engendre un arbre d'évènement réduit semblable à la Tableau (IV.5).

Tableau IV-2 : Exemple de tableau définissant les fonctions de sécurité

Fonctions	mesure de la température dans le réacteur	Alarme	Rétablissement du système de réfrigération par un opérateur	Arrêt de réaction
Dispositifs assurant la fonction	Sonde de température dans le réacteur	Signaux sonores et lumineux aux postes de travail	Opérateur selon une procédure	Introduction automatique d'un inhibiteur de la réaction
Paramètre ou information déclenchant la fonction	Permanent	$T \geq T_1$	Alarme	$T \geq T_2$
Délai	Continu	1 mn	Si possible, estimé à 5 mn	Estime à 10 mn

IV-6-3-4. EXPLOITATION DE L'ARBRE

La réalisation de l'arbre permet la détermination à partir des séquences identifiées la probabilité de conjonction des différentes conséquences et cela ne peut se faire qu'à partir d'un arbre d'évènement réduit, comme pour assurer l'indépendance des évènements intermédiaires et identifier les modes communs de défaillance ainsi l'élimination des chemins non physiquement possible, il est nécessaire de réduire l'arbre d'évènement. L'estimation de la probabilité d'occurrence d'une séquence en réponse à une séquence particulière peut se faire pour les évènements indépendants. [65]

IV-6-4. LIMITES ET AVANTAGES

L'analyse par arbre d'évènements est une méthode qui permet d'examiner, à partir d'un événement initiateur, l'enchaînement des événements pouvant conduire ou non à un accident potentiel, elle est utile pour l'étude des moyens de sécurité existants ou pouvant exister dans le futur. Comme Elle trouve ainsi une utilité toute particulière pour l'étude de l'architecture des moyens de sécurité (prévention, protection, intervention) existants ou pouvant être envisagés sur un site. A ce titre, elle peut être utilisée pour l'analyse d'accidents à posteriori. Mais cette méthode s'avère lourde à mettre en place (en œuvre), c'est pour cela qu'il faut au préalable définir l'évènement initiateur objet de l'analyse. En conséquence, il faut définir avec discernement l'évènement initiateur qui fera l'objet de cette analyse. [11]

❖ **Remarque :**

Encore moins, en comparaison avec la méthode de défaillance, la méthode par l'arbre d'évènement est une méthode qui n'est presque pas utilisée dans l'analyse des risques liés à l'emballage thermique.

IV-7. CONCLUSION

Les différentes méthodes d'analyse des risques prône une place importante dans le monde de l'industrie, car celle-ci permettent au préalable l'identification systématique des risques, de ces causes et conséquences et d'essayer de le prévenir ou de réduire ses effets, grâce à l'obtention de données précises et récentes sur le système étudié, en suivant une méthodologie précise, après planification d'un plan d'action et la mise en place des différentes mesures préventives pour faciliter leur application en les présentant dans une forme tabulaire ou arborescente.

PARTIE 2 : EVALUATION DES DANGERS INHERENTS EXCLUSIVEMENT A LA MISE EN ŒUVRE DES REACTIONS CHIMIQUES

IV-8. INTRODUCTION

De nombreux accidents industriels ont été provoqués par des réactions chimiques dont la mise en œuvre n'a pas été maîtrisée (emballement thermique, réactions secondaires non désirées...). Les conséquences de tels accidents sont souvent importantes dans la mesure où une réaction chimique non désirée ou non contrôlée est susceptible, suivant les réactifs mis en œuvre, de donner matière à la fois à une explosion et à l'émission de produits toxiques ou inflammables dans l'environnement.

Les récentes études ont prouvé que la majorité des accidents industriels sont dû à des réactions chimiques dont la mise en œuvre n'a pas été maîtrisée tel que l'emballement thermique. Ces incidents non désirés ou incontrôlés ont conduit à une explosion thermique ou à l'émission de produits toxiques, nocifs pour l'homme et l'environnement. Une recherche bibliographique relative au développement de réactions non contrôlées dans l'industrie a notamment mis en évidence que, parmi les causes identifiées d'accidents :

- 25% des accidents sont dû à une mauvaise connaissance des paramètres de sécurité du procédé et des notions de la chimie ;
- 75% sont imputables à un défaut de conception ou de fonctionnement des installations (pannes, déviation des paramètres opératoires, erreur opératoire...) ou encore de défauts de fabrication des installations.

Afin de d'anticiper sur ces accidents et de les prévenir, l'évaluation de la sécurité des réactions chimiques dans l'industrie repose sur l'identification des dangers inhérents à ces réactions chimiques :

- Dans les conditions prévues de mise en œuvre du procédé ;
- Dans les cas de dérives des paramètres opératoires du procédé ou simplement le cas de défaillances des paramètres opératoires.

La méthode doit bien entendu s'insérer dans le cadre d'une démarche globale d'analyse de risques qui doit prendre en compte d'autres phénomènes dangereux susceptibles d'affecter des installations chimiques.

IV-9. EVALUATION DES DANGERS LIES A LA MISE EN ŒUVRE DE REACTIONS DANS LES CONDITIONS PREVUES DU PROCEDE

IV-9-1. EVALUATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR ET DE LA PUISSANCE THERMIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRODUITES PAR LE SYSTEME REACTIONNEL ET DE LA QUANTITE DE GAZ SUSCEPTIBLES D'ETRE PRODUITS PAR CE DERNIER

L'analyse des dangers dans les conditions normales du procédé est à réaliser selon un processus bien défini afin d'évaluer les dangers dans les conditions normales, comme il est démonté dans la figure (V-1) ci-dessous :

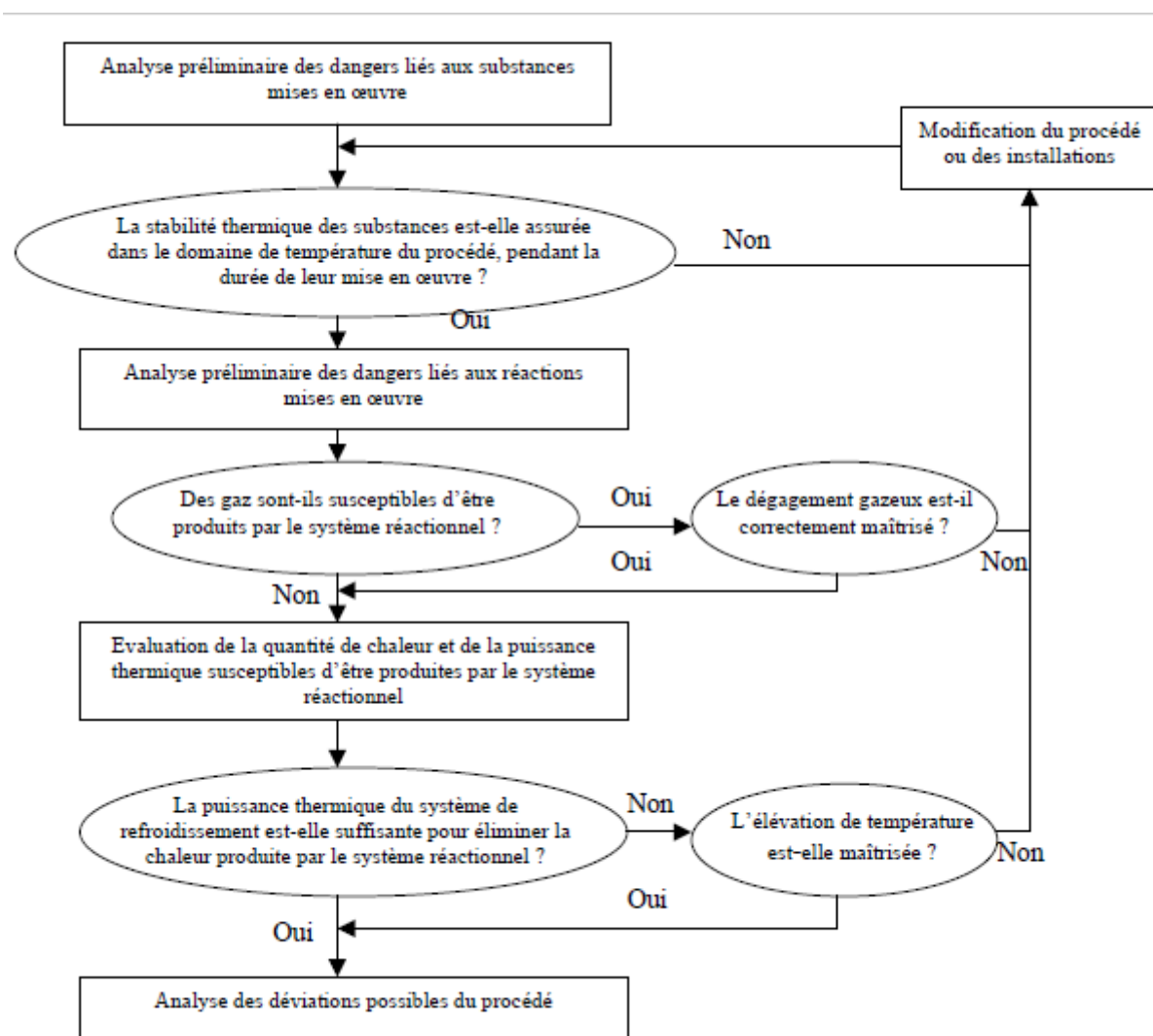


Figure IV.3 : Processus d'évaluation de la sécurité de réactions chimiques dans les conditions normales du procédé (à redessiner car c'est une image)

Avant de procéder à l'analyse des dangers liés à la mise en œuvre des réactions chimiques, il est nécessaire de faire les étapes suivantes : [9]

- Connaître les données de sécurité caractéristiques des substances, dans le but d'obtenir un certain nombre de paramètres de sécurité caractéristiques de la substance étudiée (tension de vapeur, limites d'explosibilité, points éclairs, température d'auto inflammation, seuils de toxicité).
- S'assurer de la stabilité thermique de cette dernière et pendant tout le long de la procédure de la température du procédé, car l'instabilité thermique dans la plupart des cas et du aux groupements fonctionnels (libération d'énergie, polymérisations violentes) présent au sein des molécules des produits mise en œuvre.

Autrement dit, dans le cadre de l'analyse préliminaire des dangers liés aux réactions mises en œuvre, La sécurité des réactions chimiques dans les conditions prévues du procédé repose sur la maîtrise :

- De la chaleur produite par le système réactionnel « Evaluation des dangers d'origine thermique du procédé » ;
- Des dégagements gazeux issus du milieu réactionnel « Evaluation des dangers liés à la production de gaz au sein du milieu réactionnel ».

IV-9-1-1. EVALUATION DE LA QUANTITE DE CHALEUR ET DE LA PUISSANCE THERMIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRODUITES PAR LE SYSTEME REACTIONNEL

Afin d'identifier les dangers potentiels d'un procédé dus à l'exo-thermicité d'une réaction chimique (principale ou secondaire), il est nécessaire, en complément des données sur l'analyse préliminaire des dangers liées aux substances mises en œuvre (Données de sécurité des substances mises en œuvre et la stabilité de la réactivité des substances mises en œuvre d'avoir accès à un certain nombre de paramètres physicochimiques caractéristiques : [2]

- D'une part, du système réactionnel mis en jeu par la synthèse chimique,
- D'autre part, des équipements au sein desquels est mis en œuvre le procédé.

L'étude de l'évolution des dangers liés à la mise en œuvre des réactions chimiques ou tout simplement d'après la Figure (V.1), la question qu'il convient de se poser dans le cadre d'une analyse préliminaire des dangers est : « La puissance thermique du système de refroidissement est-elle suffisante pour éliminer la chaleur produite par le système réactionnel ? » et afin d'y répondre à cette question on passe par la collecte des informations (obtenues grâce à des expériences menées dans des réacteurs calorimétriques de laboratoire) liées à l'évolution instantanée de la puissance thermique et de la/les réactions prévues $\frac{dQ_R}{dt}$ durant toute long de la mise en œuvre du procédé.

Ce genre d'informations peut être obtenu grâce à des expériences menées dans un laboratoire où l'utilisation d'appareils de mesures calorimétriques tel le thermo-gramme. L'exploitation d'un thermo-gramme obtenu par ce type de technique permet notamment d'obtenir des informations relativement à :

- L'enthalpie de/des réaction(s) prévue(s) ΔH_R ;
- Le profil de la puissance thermique $\frac{dQ_R}{dt}$ dégagée par le système réactionnel pendant toute la durée de l'expérience.

Et concernant l'estimation de la puissance de refroidissement de l'installation $\frac{dQ_{cool}}{dt}$ dans laquelle est mis-en en œuvre le procédé peut se faire selon la relation suivante :

$$\frac{dQ_{cool}}{dt} = U \cdot A \cdot (T - T_c) \text{ [W]} \quad (V.1)$$

Avec :

- */ U : Coefficient de transfert de chaleur global du réacteur industriel [W/m²/K]
- */ A : Surface d'échange thermique [m²]
- */ T : Température du milieu réactionnel [K]
- */ T_c : Température du système de refroidissement [K]

Donc la puissance de refroidissement de l'installation est suffisante si durant tout le long de la mise en œuvre, elle obéit à la relation suivante :

$$\frac{dQ_{cool}}{dt} > \frac{dQ_R}{dt} \quad (V.2)$$

Mais dans le cas contraire où la puissance de refroidissement n'arrive pas à maîtriser l'élévation de température, dans l'industrie chimique pour maintenir la masse réactionnelle sous contrôle on a recours au refroidissement engendré par l'évaporation du solvant pendant le déroulement du procédé en faisant fonctionner le réacteur sous reflux, cependant pour que cette démarche fonctionne, il est indispensable de vérifier le dimensionnement exacte du système de distillation équipant le réacteur pour le maintien de la température opératoire à la valeur prévue. Donc, il convient de s'interroger sur la façon dont il est prévu de maîtriser l'élévation résultante de température. [35]

IV-9-1-2. EVALUATION DE LA QUANTITE DE GAZ SUSCEPTIBLES D'ETRE PRODUITS PAR LE SYSTEME REACTIONNEL

En général les équations des réactions chimiques, décrivant la synthèse chimique, fournissent les informations indispensables à l'évaluation de la sécurité de la mise en œuvre des réactions chimiques dans le monde de l'industrie et qui concernent la nature :

- Des gaz susceptibles d'être dégagés lors de la mise en œuvre de la synthèse ;
- Les réactifs et les produits finis impliqués ;
- Les produits intermédiaires formés lors de la synthèse,
- Les produits secondaires ou sous-produits de la réaction.

Ces informations constituent des données de base indispensables à l'évaluation de la sécurité de la mise en œuvre industrielle de toute réaction chimique.

Lors du déroulement normal du procédé (conditions prévues du procédé), le dégagement de gaz peut avoir deux origines :

- L'équilibre thermodynamique du système réactionnel dans les conditions opératoires du procédé (produits de réaction, vapeurs de solvant, des réactifs, ou de mélange du système réactionnel) sont susceptibles d'être émises au sein de l'équipement dans lequel se déroule la réaction chimique ;
- Les gaz incondensables produits par la/les réaction(s) chimique(s) mise en jeu par le procédé.

Dans l'éventualité d'occurrence des cas cités ci-dessus, il est indispensable de connaître les informations concernant, la nature chimique, la quantité, M , le débit, $\frac{dM}{dt}$ des gaz ou vapeur susceptibles d'être libérés lors du déroulement normal du procédé. Ces informations sont essentielles pour s'assurer l'adaptation de la capacité de collecte et de traitement des gaz et vapeurs résultants du milieu réactionnel aux conditions fonctionnel normale du procédé. Ces données sont collectées à partir de la connaissance du mécanisme et de la cinétique réactionnelle mise en jeu durant les conditions opératoires du procédé.

IV-9-2. EVALUATION DU RISQUE DE PERTE DE CONTROLE D'UNE REACTION CHIMIQUE

Les études récentes ont prouvé que la perte de contrôle d'une réaction chimique représente l'une des situations les plus dangereuse qui peut toucher une installation et qui peut être caractérisé par sa gravite et sa probabilité d'occurrence.

Donc l'analyse de ce du risque inhérent à un tel phénomène est l'élaboration d'un plan d'action préventive donc par une évaluation de ses conséquences potentielles ainsi que de ses probabilité d'occurrence Dans un premier temps, au paragraphe accidentologie, on rappellera les principales réactions chimiques responsables des sinistres identifiés sur la base d'une revue accidentologique. [26]

IV-9-2-1. ACCIDENTOLOGIE

Sur la base d'une étude réalisée sur les 189 accidents s'étalant sur périodes de 20 ans (1962-1984) ont MADDISON et ROGERS ont mis en lumière les principaux types de réactions incriminées. Ces types de réactions sont reportés dans le Tableau (V.1) suivant. [9]

Tableau IV.3 : Types de réactions responsables des accidents répertoriés

<i>Type de réaction</i>	<i>Pourcentage d'accidents recensés</i>
Polymérisations	34 %
Nitrations	8 %
Sulfonations	7 %
Réactions d'hydrolyse	5 %
Salifications (formations de sels)	4 %
Halogénations (Chlorations, bromations,..)	4 %
Alkylations	3 %
Aminations	2 %
Diazotations	2 %
Réactions d'oxydation	1 %
Estérifications	0,5 %
Autres	29,5 %

Ce tableau fait apparaître que, statistiquement, les réactions de polymérisation, de nitration, de sulfonation et d'hydrolyse sont responsables du plus grand nombre d'accidents, la plupart de ces réactions étant par ailleurs bien connues comme étant très exothermiques ou susceptibles de libérer d'importantes quantités de produits gazeux.

On notera ici que parmi les réactions de polymérisation répertoriées, près d'un tiers sont des réactions de synthèse de résines formo-phénoliques. Ces réactions, qui sont d'une grande importance industrielle, font pourtant partie de celles qui ont été le plus étudiées, tant sur le plan de la chimie que de la sécurité de mise en œuvre. De manière plus générale, MARTEL a entrepris de répertorier les réactions chimiques dangereuses qui ont été impliquées dans des incidents industriels.

IV-9-2-2. EVALUATION DE LA GRAVITE DE LA PERTE DE CONTROLE D'UNE REACTION CHIMIQUE

Les conséquences de la perte de contrôle d'une réaction chimique sont proportionnelles au potentiel de danger du système réactionnel mis en œuvre.

Ce potentiel est, d'une part, dû à la quantité d'énergie pouvant être libérée par les réactions chimiques susceptibles de se dérouler au sein du système considéré, et, d'autre part, à la quantité et à la nature des gaz potentiellement libérable. [35]

IV-9-2-2. A. DANGER D'ORIGINE THERMIQUE

Dans le monde de l'industrie, la plupart des réactions chimiques sont de types exothermiques car on peut mesurer la gravite de la réaction en termes d'effets de pression, grâce à l'énergie de réaction ou de décomposition potentiellement libérable par le système réactionnel.

Dans le cadre d'une démarche majorant et pénalisante, ce sont les conditions adiabatiques qui représentent la situation la plus défavorable dans la mesure où, dans ce cas, la totalité du potentiel énergétique du système réactionnel est utilisé pour élever la température du milieu et qui peut être calculé en utilisant la formule suivante : [9]

$$(\Delta T_{ad})_R = \frac{\Delta H_R}{C_p} \quad (V.3)$$

Avec :

- */ ΔH_R : Enthalpie de la réaction chimique [J/kg]
- */ C_p : Capacité calorifique du système réactionnel [J/kg.K]

C'est à l'aide de cette valeur, qu'il est possible dans un équipement industriel de déterminer les températures maximales qui se passent au sein d'une réaction chimique probable de se dérouler et qu'elle soit attendue ou secondaire (ex : décompositions), comme elle permet d'estimer la rapidité dans l'éventualité du déclenchement d'un probable emballement thermique.

Comme il est essentiel lors de la réalisation d'une analyse des risques, la détermination à côté de la température principale d'éventuelles températures secondaires potentiellement atteinte lors de la perte de contrôle de la réaction de synthèse attendue et qui pourraient conduire à une élévation de la température ou à une explosion thermique susceptibles d'être amorcées. Il est donc important de connaître la température maximale que peut atteindre la réaction de synthèse prévue, en cas de perte de contrôle de celle-ci.

Cette température atteinte lors de la réaction de synthèse et notée (**MTSR**) dépend d'une multitude de paramètres : [4]

- La température de conduite du procédé :
- Le degré d'accumulation de chaleur au sein du milieu réactionnel ;
- La valeur de l'élévation adiabatique de température de la réaction de synthèse.

Et peut être calculé en utilisant la formule suivante :

$$MTSR = [T_p + X_{ac} \cdot (\Delta T_{ad})_R]_{\max} \quad (V.4)$$

Avec :

- */ T_p : Température opératoire du procédé [$^{\circ}K$] ;
- */ $(\Delta T_{ad})_R$: Elévation adiabatique totale de température de la réaction de synthèse prévue [$^{\circ}K$] ;
- */ X_{ac} : Degré d'accumulation de chaleur au sein du milieu (fraction de la chaleur qui n'a pas encore été dégagée).

IV-9-2-2- B. DANGERS LIES AUX VAPEURS OU GAZ EMIS

L'un des dangers potentiel d'avoir lieu après une perte de contrôle d'une réaction chimique, c'est les émissions de gaz toxiques susceptibles de se dégager du milieu réactionnel qui peuvent engendrer une toxicité aiguë dû aux vapeurs/gaz émis, on peut donc craindre la perte de confinement des installations dans laquelle est mis en œuvre le procédé et l'émission d'un nuage toxique, ou le déclenchement d'une explosion des équipements suite à l'inflammation d'une atmosphère explosible, comme il est envisagé, suite à la perte de confinement des installations, l'émission d'un nuage inflammable à l'atmosphère (UVCE). [9]

❖ TOXICITE

On dénombre parmi les gaz et vapeurs les plus toxiques potentiel en tant que source primaire dans les réactions chimiques mises en œuvre dans l'industrie (réactifs, produits, sous-produits) : L'ammoniac, le chlore, l'acide chlorhydrique, le brome, le phosgène, le formol, le TDI, le MDI, le bioxyde de chlore, l'acide fluorhydrique, l'acide cyanhydrique, le monoxyde d'azote, le dioxyde d'azote, le monoxyde de carbone, le dioxyde de soufre, le trioxyde de soufre, l'arsine, la phosphine, l'acroléine, l'acrylonitrile, l'hydrogène sulfuré, le phénol, le méthanol, le tri-fluorure de bore.

❖ INFLAMMABILITE

Pareillement, on dénombre parmi les gaz et vapeurs inflammables susceptibles d'être source primaire dans les réactions chimiques mises en œuvre dans l'industrie (réactifs, produits, sous-produits) : Les vapeurs de solvants inflammables (méthanol,..), l'ammoniac, le formol, le TDI, l'acide fluorhydrique, le monoxyde de carbone, la phosphine, l'acroléine, l'acrylonitrile, l'hydrogène sulfuré, le phénol.

IV-9-2-3. EVALUATION DE LA PROBABILITE D'OCCURRENCE DE LA PERTE DE CONTROLE DE LA REACTION PREVUE

La notion de *TMRad* nous fournit une valeur indicative concernant la probabilité d'occurrence de la perte de contrôle d'une réaction de synthèse prévue, basé sur des critères cinétiques, de Time to Maximum Rate dans des conditions adiabatiques (*TMRad*), indiquant le temps d'occurrence d'une explosion thermique, pour un produit maintenu à une température donnée, comme la valeur $T_{(TMRad=24h)}$ est une température seuil permettant de définir la criticité d'un procédé chimique, on rappelle que cette valeur peut être estimée par la formule suivante : [63]

$$TMRad = \frac{C_p \cdot R \cdot T_o^2}{q_o \cdot E_a} [s] \quad (V.5)$$

Avec :

- */ C_p : capacité calorifique du produit ou du mélange [J/kg/K]
- */ R : constante des gaz parfaits [=8,31431 J/mol/K]
- */ T_o : température de début d'emballlement [K]
- */ q_o : puissance thermique à la température T_o [W/kg]
- */ E_a : énergie d'activation [J/mol]

IV-9-2-4. EVALUATION DE LA CRITICITE DE LA MISE EN OEUVRE INDUSTRIELLE DE REACTIONS CHIMIQUES

Sur la base des considérations développées précédemment, il est possible de retenir quatre valeurs de températures gaies / clés permettant d'évaluer la criticité de la mise en œuvre industrielle de réactions chimiques : [4]

- La température de fonctionnement normale (T_o) ou la température opératoire du procédé, T_p ;
- La température maximale de la réaction de synthèse ($MTSR$) ;
- La température à partir de laquelle ($TMRad$) devient supérieur à 24h, $T(TMRad=24h)$
- La température d'ébullition du milieu réactionnel (T_b).

Dans le cas où le milieu réactionnel est au sein d'un réacteur fermé, cette dernière température remplacée par la température à laquelle la pression atteint la valeur la plus haute tolérable tel que la pression de tarage du disque de rupture.

Ces quatre températures permettent de classer et de hiérarchiser le scenarii d'emballlement thermique en cinq classes selon le niveau de dangerosité, autrement hiérarchiser la criticité des procédés chimiques selon le diagramme de la Figure (V.2) ci-dessous : [10]

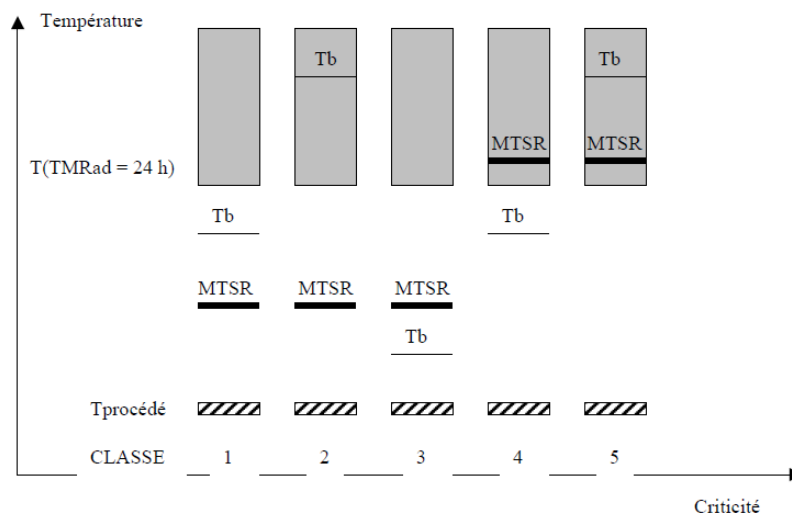


Figure IV.4 : criticité des procédés chimiques

Les classes de criticité sont décrites sont les suivantes :

❖ **Classe 1** : En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse la température d'ébullition ne peut être atteinte et la réaction de décompositions ne peut être déclenchée, sauf en maintenant la masse réactionnelle durant un long moment sous des conditions de confinement thermique que le point d'ébullition pourrait être atteint, le refroidissement par évaporation fonctionnant comme barrière de sécurité et donc la température restera inférieure à T ($T_{MRad=24h}$).

❖ **Classe 2** : En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse la température d'ébullition ne peut être atteinte et la réaction de décompositions ne peut être déclenchée tous en maintenant la température inférieure à $T_{(T_{MRad=24h})}$, la situation est similaire à la classe 1, mais contrairement à la classe précédente la situation peut devenir plus dangereuse si le point d'ébullition est atteint et la puissance d'évaporation est trop importante.

❖ **Classe 3** : Dans l'hypothèse de perte de contrôle de la réaction de synthèse la température, le point d'ébullition sera atteint mais la réaction de décomposition ne se déclenchera pas, dans cette classe la sécurité du procédé est sous la dépendance de la puissance thermique de la réaction de synthèse au point d'ébullition.

❖ **Classe 4** : Dans l'hypothèse de perte de contrôle de la réaction de synthèse la température, le point d'ébullition sera atteint et la réaction de décomposition pourrait s'amorcer, dans ce cas durant un délai inférieur à 24h l'explosion thermique peut survenir après la perte de contrôle. La sécurité de procédé dépend de la réaction de décomposition au point d'ébullition et de la réaction de synthèse au point d'ébullition et de la puissance calorifique.

❖ **Classe 5** : Dans l'hypothèse de perte de contrôle de la réaction de synthèse, durant l'emballage de réaction une réaction de décomposition sera déclenchée et le point d'ébullition sera atteint. Dans ce cas le refroidissement par évaporation ne servira pas de barrière de sécurité et dans un laps de temps de 24h une explosion thermique peut survenir après la perte de contrôle. La sécurité thermique du procédé chimique est déterminée par la puissance calorifique de la réaction de décomposition au point d'ébullition.

IV-9-3. CONCLUSION SUR L'ÉVALUATION DE LA SÉCURITÉ D'UNE RÉACTION CHIMIQUE DANS LES CONDITIONS PRÉVUES DU PROCÉDE

L'analyse des dangers, liés aux dérives de la mise en œuvre des réactions chimiques, débute par la collecte des données de sécurité caractéristiques des substances et de s'assurer de leur stabilité thermique durant toute la durée de mise en œuvre du procédé, joint à cela l'évaluation des conséquences potentielles liées à la perte de contrôle de la réaction chimique ainsi que de sa probabilité d'occurrence. [9]

Soit au préalable à la mise en œuvre de toute méthode d'analyse de risques dans le but d'identifier les dérives dangereuses d'un procédé chimique, il est primordial de disposer des différents éléments que la démarche développée aura permis de réunir.

Le tableau IV.2 suivant présente un formulaire destiné à consigner les résultats de l'évaluation de la sécurité d'une réaction chimique dans les conditions prévues du procédé.

Pour chaque opération industrielle mettant en œuvre une réaction chimique, il convient de renseigner les différentes rubriques présentées par ce formulaire.

Tableau IV.4 : Formulaire d'évaluation de la sécurité d'une réaction chimique dans les conditions prévues du procédé

Nom du procédé chimique :				
Nom de l'opération :				
Caractéristiques de la réaction de synthèse				
Equation de la réaction principale et des réactions secondaires :				
Température de travail :				
Pression de travail :				
Enthalpie de la ou des réactions prévues, ΔH_R :				
Données de sécurité des substances mises en œuvre (réactifs, solvants, catalyseurs, intermédiaires réactionnels, produits principaux, produits secondaires)				
Tensions de vapeur :				
Limites d'explosibilité :				
Points éclairs :				
Températures d'auto inflammation :				
Seuils de toxicité :				
Stabilité et réactivité des substances mises en œuvre				
Température de début de décomposition observée :				
TMRad (Température de travail) :				
La stabilité thermique des substances mises en œuvre est-elle assurée dans le domaine de température du procédé, pendant la durée de leur mise en œuvre ?				
Dangers liés aux réactions mises en œuvre				
La puissance de refroidissement disponible est-elle à tout instant supérieure à la puissance thermique dégagée par le milieu réactionnel ?				
Nature des vapeurs ou gaz émis lors du déroulement normal du procédé :				
Débit, $\frac{dM}{dt}$ des vapeurs ou gaz émis lors du déroulement normal du procédé ?				
Le dégagement gazeux est-il maîtrisé dans les conditions normales d'exploitation ?				
Evaluation de la gravité de la perte de contrôle de la ou des réactions prévues				
Élévation adiabatique du fait des réactions prévues, $(\Delta T_{ad})_R$:				
Élévation adiabatique du fait des réactions de décomposition, $(\Delta T_{ad})_D$				
Température maximale de la réaction de synthèse, MTSR				
Température d'ébullition du milieu réactionnel, T_b				
Nature des gaz toxiques susceptibles d'être dégagés en cas de perte de contrôle :				
Nature des gaz inflammables susceptibles d'être dégagés en cas de perte de contrôle :				
Evaluation de la probabilité de la perte de contrôle de la ou des réactions prévues				
Température à laquelle le TMRad > 24 h :				
TMRad à la MTSR				
Classe de criticité du procédé chimique (cf. Figure IV.2)				
Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5
Observations				

IV-10. EVALUATION DES DANGERS DE DERIVES DE REACTIONS CHIMIQUES

V.10-1. PROCESSUS D'ANALYSE DE LA SECURITE DE LA MISE EN OEUVRE DE REACTIONS CHIMIQUES DANS LE CADRE D'UN PROCEDE INDUSTRIEL

Dans le cadre d'une évaluation des risques inhérents à la mise en œuvre de réactions chimiques dans le cadre d'un procédé industriel, il convient de passer en revue, le plus exhaustivement possible, ou par la recherche et la consignation de toutes des déviations potentielles pouvant affecter les paramètres de fonctionnement du procédé étudié et qui seraient susceptibles de générer occasionner par la suite une perte de contrôle des réactions chimiques mises en œuvre dans le procédé. [63]

Le processus d'analyse des dangers consécutifs à une dérive de procédé, de la mise en œuvre de réactions chimiques dans le cadre d'un procédé industriel est réalisé selon une démarche précise du type de celle de la figure (V.3) ci-dessous :

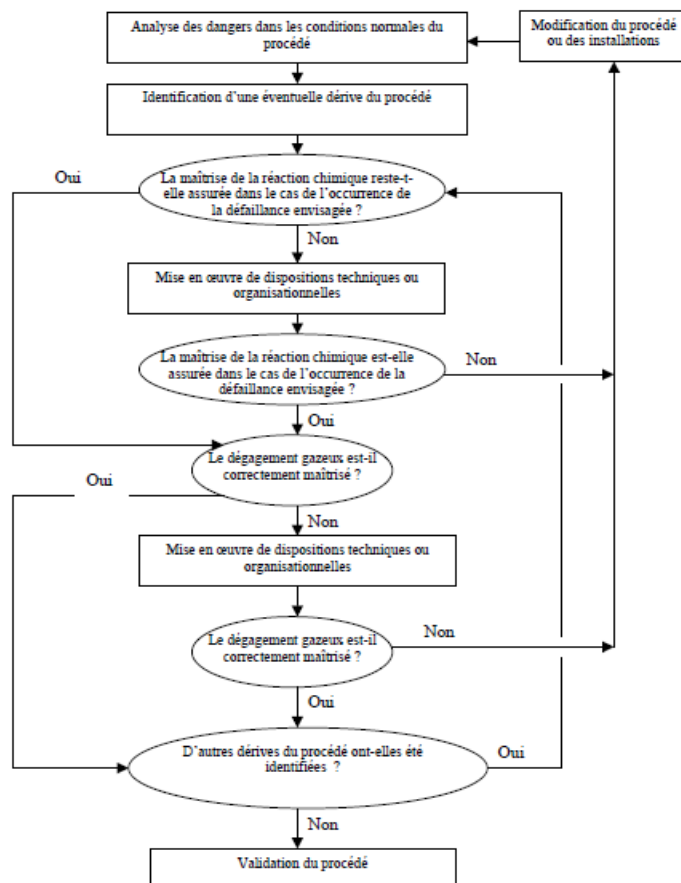


Figure IV.5 : Processus d'évaluation de la sécurité de réactions chimiques dans le cadre de dérives de procédé.

V-10-2. IDENTIFICATION DES DEVIATIONS D'UN PROCÉDE CHIMIQUE ET EVALUATION DE LEURS EFFETS QUANT A LA MAITRISE DES REACTIONS CHIMIQUES MISES EN ŒUVRE

La sécurité des réactions chimiques repose sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel et des dégagements gazeux issus de ce dernier. La maîtrise de la chaleur produite et de ses dégagements gazeux est un élément fondamental pour la sécurité des réactions chimiques mises en œuvre, c'est pour cela qu'il est nécessaire lors de la réalisation d'une analyse des risques inhérents à la mise en œuvre industrielle de réactions chimiques d'identifier et d'évaluer toutes les déviations potentielles d'un procédé et leur effets sur : [9]

- l'enthalpie ΔH_R de réaction (s) pouvant avoir lieu dans le milieu réactionnel ;
- le débit de gaz ou vapeurs $\frac{dM}{dt}$ susceptibles d'être libérés dans le milieu réactionnel ;
- la puissance thermique, $\left(\frac{dQ_R}{dt} - \frac{dQ_{cool}}{dt}\right)$ non évacuée par le système de refroidissement ;

- la température limite maximale, T_{exo} , pour laquelle la stabilité thermique du milieu réactionnel est assurée ;
- la formation de produits non désirés ou de produits secondaires.

Le procédé d'évaluation des effets de déviations d'un procédé chimique selon les revues bibliographiques relatives au recensement des accidents industriels envisagent qu'elle peut se faire, en répertoriant :

- D'une part, les dérives des paramètres chimiques du procédé,
- D'autre part, les dysfonctionnements des installations et les erreurs opératoires.

IV-10-2-1. EFFETS DUS A DES DERIVES DES PARAMETRES CHIMIQUES DU PROCEDE

La spécification des matières premières, les paramètres de la réaction, ainsi que la modification des conditions de la réaction permettent, pour chacune des dérives des paramètres chimiques du procédé envisageable, de formaliser les effets à atteindre sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel, du débit massique et sur les dégagements gazeux issus de ce dernier ainsi que sur la formation de produits non désirés ou de produits secondaires. [63]

Tableau IV.5 : Effets dus à des dérives des paramètres chimiques du procédé.

Table au IV.5.A : Spécification des matières premières

<i>DERIVES ENVISAGEABLES</i>
<i>SPECIFICATION DES MATIERES PREMIERES</i>
Contamination par des impuretés
Etiquetage non adapté
Dérive de formulation
Mise en œuvre de réactifs ou de catalyseurs trop ou pas assez concentrés
Perte d'activité d'inhibiteurs ou d'activateurs de réaction ;
Matières premières incompatibles

Tableau IV.5.B : PARAMETRES DE LA REACTION

<i>DERIVES ENVISAGEABLES</i>
<i>PARAMETRES DE LA REACTION</i>
Dérive du pH
Température nominale trop importante
Température nominale trop basse
Pression nominale trop importante
Pression nominale trop basse
Temps de séjour trop important
Démarrage de la réaction retardé – Accumulation de réactifs
Augmentation de la concentration en produits secondaires
Augmentation de la viscosité
Prise en masse
Séparation de phases (décantation...).

Tableau IV.5.C : Modification des conditions de la réaction

<i>DERIVES ENVISAGEABLES</i>
<i>MODIFICATION DES CONDITIONS DE LA REACTION</i>
Mise en œuvre d'activateurs
Mise en œuvre d'inhibiteurs
Modification du mode opératoire
Changement de réactif
Changement de solvant

Le Tableau (IV.5) résume la liste non-exhaustive des effets envisageables, dus à des dérives des paramètres chimiques lors de la mise en œuvre du procédé, sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel et sur les dégagements gazeux issus de ce dernier.

IV-10-2-2. EFFETS DUS A UN DYSFONCTIONNEMENT DES INSTALLATIONS

Parmi les effets des déviations d'un procédé chimique dus à un dysfonctionnement des installations ou imputable un défaut de conception tel que (l'erreur opératoire, déviation des paramètres opératoires, pannes...) et au vu de l'accidentologie, les principales dérives répertoriées concernent : [9]

- Maîtrise de la température du milieu réactionnel ;
- Agitation du milieu réactionnel ;
- Chargement des réactifs ;
- Maintenance des installations ;
- Erreur humaine individuelle.

❖ PREMIER CAS

La défaillance du refroidissement, et du système de contrôle de la température ainsi que le Chauffage inadapté permettent, pour chacune des dérives concernant la régulation de la température du milieu réactionnel, de formaliser les effets à atteindre sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel, du débit massique et sur les dégagements gazeux issus de ce dernier ainsi que sur la formation de produits non désirés ou de produits secondaires.

Tableau IV.6 : Effets dus à un défaut de maîtrise de la température du milieu réactionnel

Tableau IV.6.A : défaillance du refroidissement

<i>DERIVES ENVISAGEABLES</i>
<i>DEFAILLANCE DU REFROIDISSEMENT</i>
Panne de refroidissement
Panne de pompe à vide lors d'une distillation sous vide
Refroidissement insuffisant

Tableau IV.6.B : Chauffage inadapté

DERIVES ENVISAGEABLES
CHAUFFAGE INADAPTE
Rayonnement thermique (Incendie à proximité...)
Chauffage trop rapide
Traçage électrique
Excès de vapeur lors de la mise en température du milieu réactionnel

Tableau IV.6.C : Défaillance du système de contrôle de la température

DERIVES ENVISAGEABLES
DEFAILLANCE DU SYSTEME DE CONTROLE DE LA TEMPERATURE
Sonde de température défaillante
Sonde de température mal placée
Sonde de température recouverte d'un dépôt isolant

Le tableau (IV.6) résume une liste non-exhaustive des effets envisageables, dus à des dérives dus à un dysfonctionnement des installations ou imputable un défaut de conception lors de la mise en œuvre du procédé, concernant :

- La régulation de la température du milieu réactionnel ;
- La formalisation des effets potentiels du faite de la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel ;
- Les dégagements gazeux issus du milieu réactionnel.

❖ **DEUXIEME CAS**

L'absence et la défaillance de l'agitation permettent, pour chacune des dérives concernant l'agitation du milieu réactionnel, de formaliser les effets à atteindre sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel, du débit massique et sur les dégagements gazeux issus de ce dernier ainsi que sur la formation de produits non désirés ou de produits secondaires.

Tableau IV.7 : Effets dus à un défaut d'agitation du milieu réactionnel.

Tableau IV.7.A : Absence d'agitation

DERIVES ENVISAGEABLES
ABSENCE D'AGITATION
Non-démarrage de l'agitateur ou démarrage différé
Arrêt de l'agitation entraînant un chauffage localisé

Tableau V.7.B : Défaillance de l'agitation

DERIVES ENVISAGEABLES
DEFAILLANCE DE L'AGITATION
Panne mécanique de l'agitateur
Défaut d'alimentation électrique de l'agitateur
Panne de la pompe de circulation d'une boucle réactionnelle

Rupture de l'agitateur
Introduction mécanique de chaleur
Mauvaise homogénéisation
Création de zones mortes
Agitation d'un produit sujet à des phénomènes de cisaillement

Le tableau (IV.7) nous résume une liste des dérives imputables à l'agitation du milieu réactionnel concernant :

- La formalisation des effets potentiels du fait de la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel ;
- Les dégagements gazeux issus du milieu réactionnel.

❖ TROISIEME CAS

Les quantités chargées inadaptées, le débit d'alimentation des réactifs inadapté, la contamination du milieu réactionnel par une substance incompatible, le mauvais ordre d'introduction des réactifs permettent, pour chacune des dérives concernant le chargement des réactifs, de formaliser les effets à atteindre sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel, du débit massique et sur les dégagements gazeux issus de ce dernier ainsi que sur la formation de produits non désirés ou de produits secondaires.

Tableau IV.8 : Effets consécutifs à une dérive concernant le chargement des réactifs.

Tableau IV.8.A : Quantités chargées inadaptées

DERIVES ENVISAGEABLES
QUANTITES CHARGEES INADAPTEES
Réacteur en surcharge
Réacteur en sous-charge
Erreur de pesage des réactifs
Défaillance du système de contrôle des quantités chargées

Tableau IV.8.B : Débit d'alimentation des réactifs inadapté

DERIVES ENVISAGEABLES
DEBIT D'ALIMENTATION DES REACTIFS INADAPTE
Débit d'alimentation des réactifs trop important
Défaillance d'une pompe d'alimentation
Fuite de vanne sur ligne de chargement
Débit d'ajout des réactifs trop faible

Tableau IV.8.C : Contamination du milieu réactionnel par une substance incompatible

DERIVES ENVISAGEABLES
CONTAMINATION DU MILIEU REACTIONNEL PAR UNE SUBSTANCE INCOMPATIBLE
Eau
catalyseur de réaction
ions ferreux/ferriques (Corrosion)

retour de produits incompatibles depuis un équipement sous pression
mise en contact avec un fluide d'échange de chaleur (Corrosion, fuite...)

Tableau IV.8.D : Mauvais ordre d'introduction des réactifs

DERIVES ENVISAGEABLES
MAUVAIS ORDRE D'INTRODUCTION DES REACTIFS
(Sans commentaire)

Le tableau (IV.8) nous donne une liste des dérives imputables aux chargements des réactifs concernant :

- Formalisation des effets potentiels du faite de la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel ;
- Dégagements gazeux issus du milieu réactionnel.

❖ **QUATRIEME CAS**

La maintenance insuffisante, les opérations de nettoyage mal maîtrisées, le Manque d'informations sur l'état d'une installation, la maintenance non réglementée, la défaillance d'une utilité permettent, pour chacune des dérives concernant un défaut de maintenance, de formaliser les effets à atteindre sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel, du débit massique et sur les dégagements gazeux issus de ce dernier ainsi que sur la formation de produits non désirés ou de produits secondaires.

Tableau IV.9 : Effets consécutifs à une dérive concernant la maintenance des installations.

Tableau IV.9.A : Maintenance insuffisante

DERIVES ENVISAGEABLES
MAINTENANCE INSUFFISANTE
fuite sur un équipement (réacteur, échangeurs,...)
vanne fuyarde
colmatage de canalisation (événements...) ou d'équipements (filtres...)

Tableau IV.9.B : Opérations de nettoyage mal maîtrisées

DERIVES ENVISAGEABLES
OPERATIONS DE NETTOYAGE MAL MAITRISEES
Mélange du milieu réactionnel avec des résidus d'une fabrication antérieure
Utilisation de produits de nettoyage incompatibles
Présence d'eau dans les lignes de transfert

Tableau IV.9.C : Manque d'informations sur l'état d'une installation

DERIVES ENVISAGEABLES
MANQUE D'INFORMATIONS SUR L'ETAT D'UNE INSTALLATION
Erreur sur les positions de vannes (vannes de reflux des condensats fermées.)

Cuve ou équipement non vidé non surveillé.
--

Tableau IV.9.D : Maintenance non réglementée

DERIVES ENVISAGEABLES
MAINTENANCE NON REGLEMENTEE
Réparation menée en cours de fabrication
Modification d'équipements non contrôlée

Tableau IV.9.E : Défaillance d'une utilité

DERIVES ENVISAGEABLES
DEFAILLANCE D'UNE UTILITE
Réseau d'air comprimé
Réseau d'azote
Système de chauffage
Système de refroidissement
Ventilation
Alimentation électrique

Le tableau (IV.9) résume une liste des dérives dus aux défauts de maintenance et concernant :

- Formalisation des effets potentiels du faite de la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel ;
- Dégagements gazeux issus du milieu réactionnel.

❖ **CINQUIEME CAS**

Les instructions écrites non suivies, l'erreur dans l'interprétation des Informations, l'erreur de manipulation d'un opérateur et l'initiative malheureuse d'un opérateur permettent, pour chacune des dérives concernant des erreurs opératoires, de formaliser les effets à atteindre sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel, du débit massique et sur les dégagements gazeux issus de ce dernier ainsi que sur la formation de produits non désirés ou de produits secondaires.

Tableau IV.10 : Effets consécutifs à une erreur humaine individuelle.

Tableau IV.10.A : Instructions écrites non suivies

DERIVES ENVISAGEABLES
INSTRUCTIONS ECRITES NON SUIVIES
Réaction arrêtée avant la fin du processus
Produits de réactions filtrés à une mauvaise étape du procédé

Tableau IV.10.B : Erreur dans l'interprétation des informations

DERIVES ENVISAGEABLES
ERREUR DANS L'INTERPRETATION DES INFORMATIONS
Erreur de lecture d'affichage (température, position de vanne,..)

Confusion sur une position de vanne
Communication insuffisante lors d'un changement de poste

Tableau IV.10.C : Erreur de manipulation d'un opérateur

DERIVES ENVISAGEABLES
ERREUR DE MANIPULATION D'UN OPERATEUR
Confusion entre les réactifs introduits
Mise en service par erreur du chauffage
Erreur de manipulation d'un jeu de vannes
Introduction d'un réactif destiné au batch suivant

Tableau IV.10.D : Initiative malheureuse d'un opérateur

DERIVES ENVISAGEABLES
INITIATIVE MALHEUREUSE D'UN OPERATEUR
(Sans commentaire)

Le tableau (IV.10) résume une liste des dérives aux erreurs opératoires et concernant :

- Formalisation des effets potentiels du faite de la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel ;
- Dégagements gazeux issus du milieu réactionnel.

IV-10-3. CONCLUSION SUR L'EVALUATION DES RISQUES DE DERIVES D'UN PROCEDE CHIMIQUE

Selon le processus d'analyse de la sécurité de la mise en œuvre des réactions chimiques du procédé, procédant par l'évaluation systématique des dérives identifiées des effets sur la maîtrise des réactions chimiques en ayant recours à des analyses du type de ceux présentés dans les différents cas cités précédemment. [63]

En tout état de cause, il convient de s'interroger si :

- La maîtrise de la réaction chimique est assurée dans le cas de l'occurrence de la défaillance envisagée,
- Le dégagement gazeux éventuel est correctement maîtrisé.

IV-11. CONCLUSION

Le processus systématique d'analyse et d'évaluation des dangers inhérents exclusivement à la mise en œuvre des réactions chimiques, nécessite :

- D'une part, l'évaluation de la criticité des réactions chimiques mises en œuvre en se basant sur les connaissances des paramètres opératoires,
- Et d'autre part l'évaluation des dangers de dérives des réactions chimiques mises en œuvre.

Dans ce cas de figure sur la base de la double évaluation systématique, la mise en œuvre d'une réaction chimique sera considérée comme potentiellement sûre dans le cas de la double évaluation systématique vue ci-dessus et si toutes les réactions étudiées sont maîtrisées, surtout celle relevant du contrôle de la température et des dégagements gazeux.

Dans le cas contraire, il est indispensable de faire évoluer les mesures de sécurité préventives (mesures organisationnelles, régulation de procédé, détecteurs, alarmes et asservissements de sécurité, refroidissements d'urgence, systèmes d'arrêt de réactions chimiques,...) et protectives (disques de rupture, systèmes d'abattage,...) dans l'installation au sein de laquelle est mis en œuvre le procédé chimique.

CHAPITRE V
METHODES DE MESURE POUR LA
SECURITE THERMIQUE

V-1. METHODES EXPERIMENTALES POUR L'EVALUATION DU RISQUE D'EMBALLLEMENT THERMIQUE

V-1-1. INTRODUCTION

Parmi les outils développés spécifiquement pour la prévention du risque chimique, la calorimétrie est sans doute l'une des techniques les plus utilisées à l'heure actuelle dans les laboratoires de sécurité des procédés

La première utilisation de cette méthode date des années soixante (60) consiste en l'évaluation de vitesses de réaction (Regenass, 1997). dans l'évaluation de vitesses de réaction. Dès lors, les appareils et les méthodes d'évaluation des risques ont évolué grâce à la contribution des utilisateurs à l'évolution des appareils et méthodes pour une détermination plus précise et plus large de paramètres cinétiques et thermiques (Papadaki, 2006 ; Tuna, 1997; Stoessel, 1997; Duh, 1996 ; Riesen, 1985).Récemment, Schneider (2004) a proposé un système original qui combine un microréacteur avec un microcalorimètre, spécialement adapté à l'étude de réactions rapides et exothermiques.

En 1999, le chercheur *Brown* publie une revue détaillée de calorimètres et des méthodes d'analyses thermiques associées ; dernièrement, le chercheur *Schneider* a développé une méthode spécialement adaptée à l'étude de réactions rapides et exothermiques, qui associe un microréacteur avec un microcalorimètre. Afin d'évaluer le risque d'emballement thermique et de le prévenir par la suite il faut :

- D'une part, connaître le comportement et l'évolution des milieux réactionnels pour des fonctionnements normaux et dégradés ;
- Et d'autre part, l'étude de la stabilité des milieux réactionnels aux températures obtenues lors d'un fonctionnement dégradé.

Ces informations ne sont acquises que par le bilan de l'analyse thermique, cette dernière regroupe un ensemble de méthodes de recherche expérimentales, qui étudient les propriétés physiques et /ou chimiques d'une substance ou d'une masse réactionnelle en fonction de la température et/ou du temps.

Ces méthodes sont généralement classées en quatre catégories :

- Méthodes en progression de température,
- Méthodes isothermes,
- Méthodes adiabatiques et pseudo-adiabatiques,
- Méthodes iso-périboliques.

V-1-2. MESURES EN PROGRESSION DE TEMPERATURE PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE

V-1-2-1. DSC (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY)

❖ DESCRIPTION ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une méthode d'analyse *microcalorimétrique* dite de « *screening calorimetry* » permettant l'analyse au préalable des

échantillons, solides ou liquides. Cette méthode consiste à placé dans un creuset fermé un échantillon de quelques milligrammes à quelques dizaines de milligrammes et d'inséré ou de pose le tous dans fluxmètre thermocouple. Ensuite pour servir de référence, un creuset vide ou contenant un corps inerte, est placé dans le même dispositif. Pendant l'étape de mesures réalisées en balayage de température, en place dans un four dont la température est programmée suivant une fonction rampe les deux creusets pour les chauffés. [41]

Ce processus tente de réguler la température des deux creusets pour éviter la différence de température entre l'échantillon et la référence. La régulation de température et l'œuvre de compensation des puissances thermiques dissipées dans chacun des creusets. La comparaison des deux signaux de puissance permet de détecter une activité thermique de l'échantillon et d'évaluer l'énergie s'y rapportant sur une gamme de température pouvant aller de -150 °C à 700 °C (Höhne, 1996).

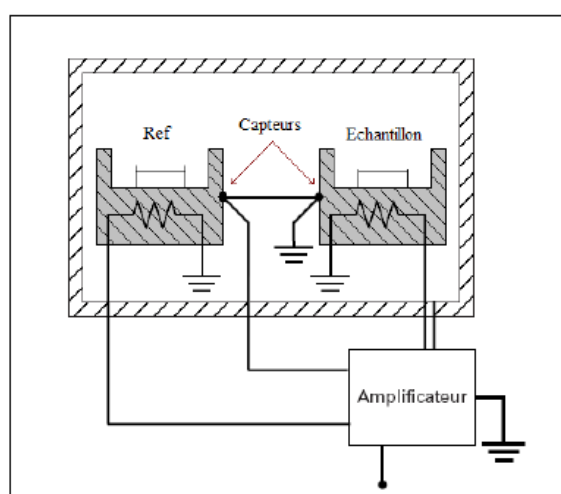


Figure V.1 : Vue en coupe d'une DSC

Figure V.2 : Schéma d'une DSC

Les thermo-grammes classiques permettent d'accéder à des informations importantes, obtenu garce à l'analyse des variations de la puissance thermique en fonction de la température et/ou du temps température et/ou du temps :

- La température T_d de début d'exo-thermie ;
- Le domaine de température où est observée cette exo-thermie ;
- L'enthalpie réactionnelle ou de décomposition obtenue par intégration du pic exothermique du thermo-gramme ;
- La forme caractéristique du pic exothermique (Maria, 1998) ;
- L'influence éventuelle de la nature du matériau des creusets ;
- L'interprétation cinétique de l'exo-thermie due à des réactions de type Arrhénius (selon Laurent, 2003).

La calorimétrie différentielle à balayage est caractérisée par la rapidité de ces mesures permettant d'acquérir une vue d'ensemble (screening) de l'activité thermique (fusion, réaction, décomposition) d'une substance en utilisant des échantillons de très petite quantité.

V-1-2-2. ATD (ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE)

❖ DESCRIPTION ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Il existe une autre méthode de microcalorimétrie tout aussi connue que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), qui fonctionne sur le même principe de mesure et fournit des thermo-grammes similaires, connue sous le nom de l'analyse thermique différentielle (ATD), cette dernière permet de réaliser des expériences similaires en progression de température ou en exposition isotherme. [35]

❖ INTERET DE LA TECHNIQUE

La calorimétrie différentielle de balayage est surtout utilisée pour effectuer des essais préliminaires de caractérisation de la stabilité thermique d'un produit chimique ou d'un mélange réactionnel ; avant de procéder à des essais qui nécessitent des quantités plus importantes de produits. La prise d'échantillon pour un essai en DSC est de l'ordre de 3 mg, ce qui ne pose pas de problème du point de vue sécurité.

L'intérêt de la technique de mesures de température par calorimétrie différentielle réside dans sa diversité à analyser une grande variété de matériaux et l'obtention d'informations essentielles : [70]

- Solides compacts (granulés, composants, moulages, etc.) tels que les plastiques, les caoutchoucs, les résines ou autres matériaux organiques, céramiques, verres, composites, métaux et matériaux de construction ;
- Poudres telles que produits pharmaceutiques ou minéraux ;
- Fibres, textiles ;
- Échantillons visqueux tels que pâtes, crèmes ou gels ;
- Liquides.

Concernant les informations typiques extraites des mesures « DSC » :

- Températures caractéristiques (fusion, cristallisation, transitions polymorphiques, réactions, transition vitreuse) ;
- Fusion, cristallisation, chaleurs de transformation et de réaction (enthalpies) ;
- Cristallinité de substances semi-cristallines ;
- Décomposition, stabilité thermique ;
- Stabilité à l'oxydation (OIT, OOT, respectivement au temps d'oxydation induit et température onset d'oxydation) ;
- Degré de réticulation des résines, adhésifs, etc. ;
- Pureté eutectique ;
- Chaleur spécifique (cp) ;
- Compatibilité entre composants ;
- Influence du vieillissement ;
- Distribution du poids moléculaire (forme des pics pour les polymères) ;
- Impact des additifs, des adoucisseurs ou mélanges de granulés (pour matériaux polymères).

V-2. CALORIMETRIE ISOTHERME DE CALVET

❖ DESCRIPTION ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Le calorimètre isotherme de Calvet est un calorimètre différentiel, le procédé se passe en plaçant deux cellules similaires (cellule de mesure, cellule de référence) dans deux différent fluxmètres solidaire d'une masse métallique se trouvant dans un thermostat à air dont la température est contrôlée. Un assemblage de thermocouples contrôlent et mesurent le flux thermique échangé. Le volume de chaque cellule est de l'ordre de 10 cm^3 et il existe différents types : [7]

- Cellule simple pour l'utilisation en fluxmètre,
- Cellule à mélange pour étudier la réaction d'un réactif A avec un réactif B initialement séparés,
- Cellule pour les réactions gaz/liquide.



Figure V.3 : Vue en coupe du C80



Figure V.4 : Calorimètre C80 SETARAM :
Utilisation de la cellule détournement
(LSPC, INERIS 2005)

Le flux thermique produit par l'échantillon simple contenant quelque gramme est exposé à une température constante, puis il est mesuré par un fluxmètre, car ce dernier est capable de mesurer un flux thermique de 1 mW.kg^{-1} à 10 mW.kg^{-1} d'échantillon après un étalonnage soigneux. Après en recommence l'opération à différentes températures. Cette appareil peut également contrôler la vitesse de progression de la température de l'échantillon tel une limitations de vitesse l'ordre de $0,1$ à $0,5 \text{ °C.min}^{-1}$, on suivant ce processus on obtiendra un thermo-gramme comparable à celui d'une DSC mais avec une plus grande sensibilité.

Le mélange des réactifs existents est possible à l'aide de deux type de dispositifs, qui sont liés directement aux choix de la cellule (cellule de mélange par retournement, cellule de mélange à membrane) : [11]

- **Cellule de mélange par retournement** : la cellule présente deux compartiments séparés par un piston, qui communiquent à l'aide du retournement de l'appareil (Figure IV.5).
- **Cellule de mélange à membrane** : la cellule présente deux compartiments, qui communiquent par le billet du percement de la membrane.

Le calorimètre de Calvet peut effectuer deux tâches, enregistrer les phénomènes thermiques tel est le cas dans les deux sites si dessus au moment exact de la mise en contact de deux produits et estimer la capacité calorifique d'un mélange.

Cet appareil est aussi indispensable lors d'études de sécurité s'appliquant aux grands stockages nécessitant un ordre de grandeur du flux thermique à mesurer très inférieur au seuil de sensibilité des appareils tel que **ATD** ou de **DSC**, c'est pour cela qu'on a recours au calorimètre de Calvet particulièrement utile pour la mesure de flux thermiques très faibles mesurable par le C80. Comme il présente l'avantage de mettre en œuvre des volumes d'échantillons plus importants que dans les microcalorimètres. Cependant les résultats obtenus restent difficilement représentatifs de ceux obtenus à l'échelle industrielle.

❖ INTERET DE LA TECHNIQUE

A partir des informations obtenues au calorimètre de CALVET, il est possible d'estimer la température d'emballement et le temps d'induction avant l'explosion thermique d'un stockage en fonction de sa taille. Les résultats fournis par les expériences avec la cellule de retournement peuvent être utilisés par des logiciels de simulation de procédés chimiques, pour simuler la réponse d'un réacteur semi batch industriel à des conditions opératoires normales ou anormales en vue de donner un avis de sûreté d'un procédé et sur les conséquences d'une anomalie.

V-3. MESURES ADIABATIQUES OU PSEUDO-ADIABATIQUES

V-3-1. INTRODUCTION

Les conditions adiabatiques sont difficilement réalisables, puis qu'il est pratiquement impossible qu'il s'il n'y est aucun échange entre l'échantillon et l'environnement extérieur et en plus de sa que la totalité de l'énergie dégagée est entièrement accumulée au sein de l'échantillon, c'est pour cela, qu'on parle plutôt de mesures pseudo-adiabatiques. En effet, au laboratoire, la cellule et l'échantillon sont thermiquement couplés alors qu'à l'échelle industrielle, l'importance de la masse réactionnelle implique quasiment un vrai comportement adiabatique. L'inertie thermique de l'appareil de laboratoire doit donc être caractérisée par le facteur d'adiabaticité pour tenir compte de la capacité calorifique de la cellule (selon Laurent, 2003) : [35]

$$\Phi = 1 + \frac{C_{p_{cal}} \cdot m_{cal}}{C_{p_{ech}} \cdot m_{ech}} \quad (V.1)$$

La capacité calorifique de la cellule est comparée à celle de la capacité calorifique de l'échantillon à l'aide du facteur d'adiabaticité Φ et ce dernier lorsque les conditions adiabatiques idéales sont réunies, il est égal à 1, cependant il peut être optimisé (supérieur à 1) au niveau laboratoire en réduisant la masse de la cellule de test ou en mettant en jeu une quantité relativement importante d'échantillon. Comme il est important de le rappeler que la plupart des techniques de mesures pseudo-adiabatiques vise déterminer les vitesses d'élévation de température et/ou de pression en fonction du temps et/ou de la température.

Comme sa a été mentionner précédemment la réunion des conditions adiabatiques reste difficile à réaliser, il existe donc deux techniques pouvant être utilisées pour se rapprocher le plus possible de ces conditions :

- L'isolation thermique de l'échantillon (cas du vase Dewar) ;

- La compensation de température afin de maintenir la température extérieure égale à celle de l'échantillon (ARC).

Ces deux techniques fonctionnent sur le principe dit du « chauffer-attendre-chercher » permettent la recherche de la température de démarrage d'une réaction exothermique d'un échantillon en élevant la température du rhéostat par paliers successifs suivie d'une période d'observation de la cellule afin de voir si celle-ci ne s'élève pas de manière autotherme.

Comme il existe d'autres types de calorimètres adiabatiques utilisées pour les mesures adiabatiques ou l'obtention des paramètres nécessaires au dimensionnement d'événements tel que l'Automatic Pressure Tracking Adiabatic Calorimeter (**APTAC**), le Vent Sizing Package (**VSP**) et le Reactive System Screening Tool (**RSST**) et qui vont être expliqués plus en détail ci-dessous.

V-3-2. CALORIMETRE TYPE (RSST)

Le calorimètre type **RSST** (*Reactive System Screening Tool*) est un test à échelle pilote de conception et d'utilisation simple. Il résulte des travaux du **DIERS** (*Design Institute for Emergency Relief System*). Cet appareil est composé d'un réacteur de 400 cm³ et d'une cellule de test en verre de 10 cm³ ouverte et placée dans une enceinte en acier inox de 0,35 litre qui sert à la fois de simulateur de pression et d'enveloppe protectrice. La cellule de test est généralement en verre et équipée d'une résistance de chauffe interne et externe. Comme il est équipé d'un seul thermocouple et d'un unique capteur de pression qui enregistre la température de cette cellule et la pression de l'enceinte de confinement en fonction du temps. Il est possible d'obtenir des données importantes lors d'une expérience en mettant l'échantillon sous pression, ensuite de le soumettre à une rampe de température de l'ordre de 2°C.min⁻¹, ces informations sont les suivantes : [71]

- La vitesse d'auto-échauffement en fonction de la température ;
- La pression en fonction de la température, au cours de l'emballement.

Les différents systèmes sont alors distingués afin de caractériser le flux thermique de la réaction de décomposition :

- Les systèmes qui sont uniquement le siège de vaporisation (*High Vapor Systems ou Pur Vapor Systems*).
- Les réactions gazeuses où les gaz produits ne sont pas condensables.
- Les systèmes hybrides produisant à la fois des gaz incondensables et des vapeurs condensables.

Le calorimètre **RSST** repose sur une caractéristique importante qui est le facteur Φ , qui est très faible, de l'ordre de 1,04 ce qui assure un fonctionnement sous des conditions proches de l'adiabaticité et facilite l'application directe des données obtenues à l'échelle industrielle.

La compétence d'évaluation rapide des potentialités d'emballement et du comportement type des systèmes et obtention du pic de montée en température adiabatique et en pression pour des réactions rapides, le rend d'une part, un standard de l'industrie en ce qui concerne la caractérisation des systèmes et l'acquisition de données sur la conception des dispositifs de secours, et d'autre part, comme étant le système le mieux adapté à l'étude et à la caractérisation des réactions de décomposition.

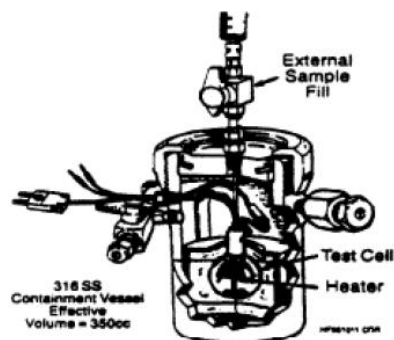


Figure V.5 : Appareil RSST (350 cm³).

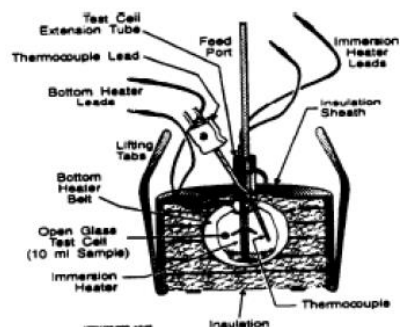


Figure V.6 : Cellule RSST (10 cm³).

V-3-3. VASE DEWAR FERME

La mesure de vase Dewar est une ancienne technique pseudo-adiabatique étanche utilisée dans la majorité des laboratoires de sécurité des procédés de l'industrie chimique. Elle est utilisée pour déterminer un emballement thermique et/ou le gaz libéré au cours de se phénomène, un flux thermique, ainsi de préciser la température de décompositions enregistrer Dans le passe on recourrait à cette technique pour déterminer la température minimale à partir de laquelle un emballement thermique était susceptible de se produire ou le temps d'induction d'un emballement thermique dans des conditions adiabatiques. Mais récemment elle utilisée pour simuler des emballements thermique, afin d'obtenir les données essentiels pour le calcul d'événements. [35]

Ce vase a été dans c'est début conçu pour un usage domestique vendu dans les grandes surfaces sous la marque Camping Gaz. Il se présente sous la forme d'une bouteille en verre ou en métal inoxydable, étanche, sur le col est placé un filetage est placé permettant de visser un bouchon métallique équipé d'une ou deux gaines thermométriques très fines, d'une ligne de mesure de pression, d'un disque de rupture, d'une vanne de décompression, d'une entrée permettant l'introduction éventuelle de réactifs au cours de l'essai. Ce montage peut résister à une pression de 30 bars.

Le produit a préalablement subit des tests en autoclave et en ATD, l'échantillon de quelque gramme est place dans le vase d'un volume de 1 litre, afin de porte l'échantillon à la température désiré.

Ensuite le vase est chauffe dans four, les deux éléments sont montées sur une balance, l'appareil est chauffe jusqu'à ce qu'il atteint une température déterminée au préalable par les résultats ATD pour quelle égale pour être la température de l'échantillon, de cette manière l'ensemble peut être agité, ainsi la possibilité de faire couler un réactif au cours de l'essai alors que le Dewar est fermé. Cette étape permet le démarrage de la décomposition exothermique. Après, il est placé dans une enceinte résistant aux explosions. Lorsque celle-ci est amorcée, la température et la pression s'élèvent dans l'appareil en régime autotherme jusqu'à la rupture de la pastille du Dewar vers 25 bar et pour limiter les pertes thermiques extérieures la température du four est asservie à la température de l'échantillon.

La température et la pression sont enregistrées, ainsi que leurs vitesses d'augmentation seront relevées sur l'enregistrement. Cette pression augmente soit du faite de l'effet de la température sur la tension de vapeur de l'échantillon, ou à cause la production de gaz de décomposition incondensable.

Cette technique permet la détermination d'un emballement thermique et des gaz produit lors de ce phénomène, le thermique produit et de préciser la température à laquelle la décomposition est détectée par l'analyse des enregistrements.

Le facteur d'adiabaticité de ce montage est de l'ordre de 1,1 sans agitation et 1,2 avec agitation. Ce facteur d'adiabaticité résulte de mesures faites avec de l'eau et non d'un calcul tenant compte de la capacité calorifique de l'échantillon de l'enceinte.



Figure V.7 : Vase de Dewar.



Figure V.8 : Vase de Dewar
Contenant un récipient aux parois adiabatiques.

V-3-4. ARC (ACCELERATING RATE CALORIMETER)

L'ARC (*Accelerating Rate Calorimeter*) est un appareil de recherche de la température de démarrage d'une réaction exothermique, le processus se déroule en analysant l'échantillon simple, qui est placé dans une cellule sphérique en métal pouvant contenir de 1 à 10 grammes de produit. Après la cellule est placée dans un thermostat à air dont la température peut être ajustée. La température est mesurée par un thermocouple fixé par une pince à la paroi externe de celle-ci, suivie par trois thermocouples répartis dans l'enceinte mesure la température du thermostat et en ce qui concerne la pression générée dans la cellule, elle est mesurée par un capteur à membrane situé sur la ligne de mesure à laquelle elle est raccordée. [70]

Ensuite lors de la recherche de la température de démarrage d'une réaction exothermique l'échantillon, on élève la température du thermostat progressivement, suivis d'une période d'observation de la température de la cellule, afin de voir si celle-ci ne s'élève pas de manière autotherme d'une valeur seuil fixe. [7]

La température et la pression sont enregistrées en fonction du temps de l'appareil lors du déclenchement d'une exo-thermie, tandis que la température du thermostat à air est asservie à celle de la cellule afin d'assurer des conditions pseudo-adiabatiques dans la cellule.

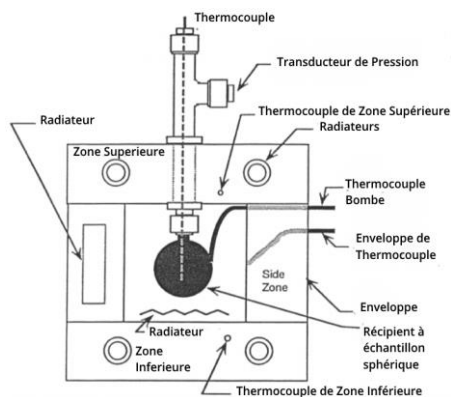


Figure V.9 : Schéma d'un ARC.



Figure V.10 : Appareil ARC.

V-4. MESURES ISOPERIBOLIQUES ET CALORIMETRIE REACTIONNELLE

V-4-1. INTRODUCTION

Les mesures isopériboliques mettent en œuvre des échantillons au sein desquels apparaît un gradient de température. Cette apparition est due à deux raisons probables, la première c'est à cause de la grande taille du gradient de l'ordre de (0,5 à 2,5 l) et la deuxième, c'est parce que les gradients sont le siège d'une réaction très rapide. Le gradient de température, dû à l'importance que prend la résistance au transfert, dépend des résistances thermiques respectives de l'échantillon, du creuset et du milieu environnant. En maintenant la température de manière constante on obtient ces conditions site ci-dessus. Ces mesures peuvent être effectuées, soit dans des autoclaves, soit pour l'utilisation des calorimètres de réaction ou en ayant recours à des appareils commerciaux.

L'étude thermique de réactions chimiques du point de vue de la sécurité est réalisée en ayant recours à la technique macro-calorimétrique appelée la calorimétrie réactionnelle, cette dernière met en œuvre des échantillons de l'ordre du kilogramme, réalisés dans des conditions proches des conditions industrielles des réactions chimiques à l'échelle du laboratoire, pour des réacteurs discontinus ou semi discontinus en réacteur agité, tout en mesurant le flux thermique échangé au travers de la paroi du réacteur. Donc la caractérisation de la réaction a pour but de déterminer le profil énergétique de la réaction en fonction du temps et de différents paramètres (modes de fonctionnement, taux de conversion, agitation,...), ainsi être capable par la suite d'optimiser les débits d'alimentation en mode semi continu, de détecter les périodes d'induction, les dérives potentielles, d'optimiser les débits d'alimentation en mode semi continu, de détecter les périodes d'induction, les dérives potentielles etc.

Le calorimètre réactionnel **RC1** est l'un des calorimètres de réaction les plus commercialisés, suivi du calorimètre **DRC (Differential Reaction Calorimeter)**, ces deux modèles permettent de fonctionner en mode adiabatique et de mesurer de manière continue la différence entre un réacteur contenant le mélange réactif étudié et un réacteur de référence.

La température du fluide caloporteur dans les réacteurs calorimétriques est réglée sur une valeur de consigne et la grandeur mesurée est la différence de température s'établissant entre l'échantillon, siège de la production thermique, et le milieu environnant, contribuant à l'élimination de la chaleur (principe de la mesure du flux thermique). Comme il existe une autre technique dans laquelle la différence de température entre l'échantillon et le fluide réfrigérant qui est maintenue constante, cette technique est communément appelée « compensation de température ».

Une autre technique utilisée en calorimétrie réactionnelle qualifiée de mode isotherme fonctionne sur principe de l'établissement des bilans thermiques, elle maintient la température du milieu réactionnel à une valeur de consigne, en ajustant constamment la température du fluide caloporteur à l'entrée de la double enveloppe du réacteur. Ces conditions permettent le calcul de la puissance instantanée de réaction.

De cette manière on peut dire que les mesures isopériboliques sont :

- Simples d'utilisation ;
- Utile pour la détermination des températures de réaction ;
- Adaptée pour la détermination des paramètres cinétiques, thermiques.

V-4-2. CALORIMETRE DE REACTION METTLER TOLEDO RC1

Le calorimètre de réaction Mettler Toledo RC1 est unique en sens genre, il est un calorimètre de réaction et un réacteur semi-continu proche des réacteurs industriels. C'est un appareil automatique effectuant des d'étapes séparées ou de synthèses complètes à l'échelle du litre. Il est équipé d'un système de chauffage et de refroidissement par double-enveloppe, d'une agitation mécanique et peut facultativement être muni d'un dispositif de reflux ou de distillation. Il est doté d'une cuve agitée en verre ou en acier, la cuve en verre permet de suivre l'évolution du procédé par observation directe du milieu réactionnel. [35]

Cette appareil du faite de sa double fonction permet, d'une part, l'intimation des donnes essentiels pour la maîtrise et la sécurité des procédés (augmentation de température adiabatique...) et d'autre part, Il permet la mesure et la régulation de nombreux paramètres opératoires ainsi que le calcul des bilans massique et thermique sur l'ensemble du procédé tel que l'estimation l'énergie libérée par une réaction exothermique.



Figure V.11 : Appareillage du calorimètre de réaction RC1 (Mettler Toledo)

L'installation principale est composée du réacteur à double enveloppe muni d'un couvercle, d'une sonde de température, d'une alimentation automatique des réactifs assurée par un système de pompe d'un agitateur, d'une sonde d'étalonnage et dans certains cas.

Dans cet appareil la température de la masse réactionnelle (T_r) et la température du fluide caloporteur (T_j) est en même temps mesuré et régulé par un thermostat. La double-enveloppe du réacteur permet la circulation de l'huile de silicone, fluide caloporteur régulé en température. Un

capteur de température placé à l'entrée du réacteur mesure en continu la température du fluide caloporteur (T_j). Le thermostat comprend deux circuits d'huile : le circuit principal de chauffage et un circuit refroidi, séparé par une vanne de régulation. Le chauffage de l'huile ou par l'alimentation d'huile froide dans le circuit principal font fonctions de régulateurs de température. La constance de la température du contenu du réacteur à la température de consigne (T_r) et la dissipation de la chaleur produite par la paroi du réacteur lors d'une réaction et du explicitement à la rapide adaptation de la température de la double-enveloppe (T_j). [70]

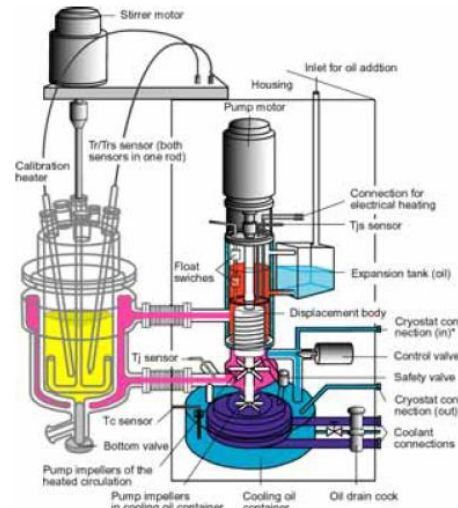


Figure V.12 : Schéma du circuit de fluide dans le thermostat associé au RCI.

Le principe de mesure calorimétrique du RCI repose sur le principe de mesure de température entre deux paramètres [la masse réactionnelle (T_r) et la température du fluide caloporteur (T_j)], ces deux paramètres permettent le calcul des données calorimétriques et qui constitue la base des informations sur le déroulement de la réaction, sur les propriétés de transfert de chaleur et sur les caractéristiques des substances, sur la chaleur dégagée au cours du temps.

Dans un réacteur trois facteurs régissent le déplacement du flux de chaleur qui traverse la paroi :

- La différence de température entre la double enveloppe et le milieu réactionnel ($T_r - T_j$) qui génère le transfert de chaleur ;
- Le coefficient de transfert de chaleur U dépend des caractéristiques des substances ainsi que des paramètres spécifiques à l'appareil (vitesse de rotation, viscosité...)
- La surface de transfert de chaleur A dépendante du volume réactionnel et de la vitesse d'agitation (la surface de la paroi du réacteur mouillée par la phase liquide).

Le flux de chaleur est représenté selon l'équation suivante :

$$Q_{flow} = U \cdot A \cdot (T_r - T_j) \quad (V.2)$$

Un calibrage automatique de l'appareil détermine la valeur du produit du coefficient de transfert par l'aire d'échange $U \cdot A$, à chaque début et fin d'expérience. Un apport calorifique induit alors un réajustement de la température du milieu réactionnel par variation de la différence de température ($T_r - T_j$). Cette apport se traduit par une source de chaleur connue par le système est

fournie par une sonde électrique plonger dans le milieu réactionnel. Cette source de chaleur par de suite, elle mesurée et mémorisée comme valeur expérimentale Q_c .

$$U \cdot A = \frac{Q_c}{(T_r - T_j)} \quad (V.3)$$

Grace au bilan thermique on peut calculer la chaleur de réaction :

$$Q_r = Q_{flow} + Q_{accu} + Q_{loss} + Q_{inserts} + Q_{doc} \quad (V.4)$$

Tableau V.1 : Les différents termes et équation de calcul de la chaleur de réaction

Q_r	Puissance thermique instantanée dégagée par la réaction	(V.5)
$Q_{flow} = U \cdot A \cdot (T_r - T_j)$	Puissance mise en jeu lors du transfert avec la double enveloppe	(V.6)
$Q_{accu} = m_r \cdot Cp_r \cdot \frac{dT_r}{dt}$	Puissance accumulée dans la masse réactionnelle	(V.7)
$Q_{floss} = a_{co} \cdot (T_r - T_{ext})$	Pertes par le couvercle	(V.8)
$Q_{dos} = m_{dos} \cdot Cp_{dos} \cdot (T_r - T_{dos})$	Puissance résultant de la différence de température entre l'alimentation et le milieu réactionnel	(V.9)
$Q_{inserts} = m_i \cdot Cp_i \cdot \frac{dT_r}{dt}$	Puissance accumulée par les éléments plongeant dans le milieu (agitateur, sondes,...)	(V.10)

On estime que m_i représente la masse des éléments plongeant effectivement dans le milieu réactionnel et qu'ils sont à la température T_r . Concernant les informations manquantes du système de référence est le contenu du réacteur sont compléter par le bilan massique selon l'équation suivante :

$$m_r = m_{init} + \Sigma m_{dos} - \Sigma m_{échantillons} - m_{dist} \quad (V.11)$$

V-4-3. DRC (CALORIMETRE DE REACTION DIFFERENTIEL)

Le DRC (*Calorimètre de Réaction Différentiel*) est un appareil développé par la société AVENTIS et commercialisé par la société SETARAM. Le principe de cet appareil c'est d'optimiser les procédés industriels et de sécuriser les réactions chimiques, d'effectuer un bilan thermique de la réaction engagée à un instant t. d'analyser en continu le différentielle thermique ΔT entre un réacteur de mesure et un réacteur de référence. Les deux réacteurs calorimétriques, le premier de mesure est le siège de la réaction à étudier, le deuxième de référence contient un solvant qui possède des propriétés chimiques et physiques proches de celles des réactifs introduits dans le réacteur d'étude.

Les deux réacteurs sont deux ballons à double enveloppe connectés en parallèle est présentent les mêmes caractéristiques en terme d'agitation, de forme ou encore de débit de bain thermostaté et fonctionnant en mode isopéribolique, dans les quels circule un fluide caloporteur régulant la température de manière constante permettant le travailler à une température définie par l'expérimentateur.

Une sonde en Platine mesure la différence de température entre le mélange réactionnel et la référence et par la suite enregistrée en fonction de la réaction étudiée. La chaleur dégagée dans le milieu réactionnel est déduite de l'exploitation du thermogramme à partir de l'aire du pic de réaction. Afin de connaître le produit du coefficient de transfert par la surface d'échange, UA se fait par simple étalonnage de l'appareil par Effet Joule avant et après la réaction.

Le suivi de l'évolution de la réaction est possible par l'utilisation d'une technique s'associant à un traitement des données, permettant le calcul des capacités calorifiques des solvants avant une réaction chimique et l'obtention de la capacité calorifique du mélange durant et après la réaction.

Cet appareil permet la mesure la chaleur spécifique des réactifs et la chaleur de la réaction ΔH , la chaleur spécifique du mélange à la fin de la réaction, ainsi que le taux de conversion en fonction du temps et la valeur du ΔT adiabatique. L'avantage de l'appareil de Calorimètre de Réaction Différentiel est la mesure de manière simultanée la chaleur d'une réaction et la capacité calorifique du mélange réactionnel, ainsi que de suivre la variation de capacité calorifique pendant la réaction chimique. La détermination de l'élévation de température ΔT en mode adiabatique peut se faire en connaissant la chaleur de réaction et la capacité calorifique et l'évaluation du Q_{dos} de la chaleur due à l'introduction d'un réactif à une température différente de celle du milieu.

V-5. CONCLUSION

Le calorimètre au fil des ans a su prouver sa valeur, puisque il est devenu un outil indispensable lors d'évaluation des risques liés aux emballements thermique, c'est pour cela qu'il est l'une des techniques les plus utilisées à l'heure actuelle dans les laboratoires de sécurité des procédés.

Le calorimètre permet de déterminer expérimentalement le comportement et la stabilité thermique des produits à partir de l'évolution du flux de chaleur, en fonction de la température, et de modéliser des scénarios d'emballement et d'établir une procédure de réaction idéale. Mesurer, calculer et la comprendre les paramètres essentiels (accumulation, élévation de température adiabatique, capacité thermique, enthalpie de réaction, vitesse de production de chaleur/Chaleur de réaction, MTSR, réaction souhaitée, réaction non souhaitée, décomposition,) afin d'évaluer et réduire les risques inhérents aux procédés chimiques. Les chercheurs peuvent ainsi faire des prédictions sur les profils de température et de distribution, les concentrations ou la température de service maximale. Du point de vue thermochimique.

A partir de cela et on combinaison avec les données obtenues grâce aux mesures calorimétriques (caractéristique thermique, cinétique de la réaction de synthèse et de la réaction de décomposition) il est possible de mettre en place les mesures préventives adaptées selon la classe de criticité identifiée lors de ce processus (ajustement des conditions opératoires, modifications des équipements, dimensionnement d'événements ect.) .

CHAPITRE VI
PREVENTION ET PROTECTION
CONTRE LE RISQUE D'EXPLOSION
THERMIQUE

VI-1. INTRODUCTION

Le phénomène d'emballage thermique du à la perte de contrôle de la température d'une substance chimique, produits ou un mélange de réactifs dans une installation. Ce déséquilibre thermique est redouté par les différents acteurs de l'industrie chimique et qui peut être initié par plusieurs situations telles que le mélange de produits incompatible ou la perte de capacité de refroidissement etc.

Ce phénomène peut s'aggraver et conduire à une situation catastrophique appelée explosion thermique. Cette situation résulte de la libération brutale et soudaine d'une quantité importante d'énergie et du faite de la cinétique du processus de la libération. L'énergie libérée durant se phénomène peut être soit physique ou chimique.

L'explosion thermique reste un phénomène difficile à prévoir, cependant Proust a essayé de rapporter une description quantitative de se phénomène dans un long cylindre rempli d'un mélange explosible, ouvert à une extrémité et fermé à l'autre, le côté fermé est disposé près d'une source inflammable. Cette dernière enflamme la zone du mélange qui brule à température élevée et par conduction transmet son énergie aux zones éloignées pour quelle s'enflamme à leur tour. Le mélange s'enflamme du fait de l'onde de combustion.

Malgré cette complexité, on peut en déduire que le phénomène d'explosion thermique peut avoir lieu dans milieu gazeux et liquide sous deux formes : La première « la déflagration » et la deuxième « la détonation », lorsque la combustion vive en fonction de la vitesse de déplacement des flammes par rapport au mélange inflammable.

La déflagration première caractéristique de propagation de l'explosion thermique, caractérisée par le déclenchement d'une onde de pression, qui vient en avant de la flamme. Cette déflagration se manifeste sous deux sortes selon les conditions d'écoulements :

- La déflagration en régime laminaire qui se produit pour des mélanges inflammables au repos ou ne écoulements ;
- La déflagration en régime turbulent qui se produit pour des fluides en écoulements turbulent.

La détonation est la deuxième caractéristique de propagation du phénomène d'explosion thermique qui se traduit par la propagation d'un front de flamme et la libération d'une onde de choc à une vitesse supersonique.

VI-2. MOYENS DE PREVENTION ET DE PROTECTION

La prévention des risques liés à un procédé industriel ainsi que la protection des réacteurs et leur environnement est primordial dans le monde de l'industrie, d'une part, dans le but de prévenir le phénomène d'emballage thermique tant redouté dans ce secteur, il est nécessaire de connaître la vitesse de(s) réaction(s) et le comportement thermique du milieu réactionnel à des niveaux de température susceptibles d'être atteints pour un fonctionnement normal et dégradé. Ces informations permettent notamment à l'industriel de vérifier le bon dimensionnement de ses systèmes de sécurité ; d'autre part, afin de protéger le réacteur (l'installation) et l'ensemble des travailleurs pour éviter tous dégâts matériels ou humains, car l'emballage thermique engendre une augmentation de la pression dans le réacteur due au déplacement de l'équilibre liquide/vapeur du milieu réactionnel et/ou par production de gaz

incondensables. Cette protection se traduit mise en place des systèmes de décharge (disque de rupture) et de récupération des effluents bi-phasiques (catch-tank).

Soit Le risque d'explosion thermique est identifié par des moyens de prévention et de protection pouvant être proposés. L'effort porte par priorité sur les moyens de prévention. Des moyens de protection peuvent être mis en place. Leur mise en œuvre pose des problèmes importants de traitement des rejets.

VI-2-1. MOYENS DE PREVENTION

VI-2-1-1. CONNAISSANCE DU MILIEU REACTONNEL

Au cours de ces dernières décennies, le grand développement de l'industrie chimique a entraîné une augmentation de la complexité des installations, par leur taille, la diversité des composants réactifs mis en œuvre, les techniques associées aux procédés et les modes opératoires. Donc parmi les principales causes des accidents figurent emballements thermiques. Grâce à l'étude des accidents qui a mis en évidence les facteurs d'influence qui gouvernent le phénomène. Ces facteurs, listés précédemment, permettent de mettre en place des barrières préventives aux phénomènes d'emballement thermique, c'est pour cela qu'il est nécessaire de connaître :

- Le comportement thermique et la vitesse de réaction des milieux réactionnels pour des fonctionnements normaux et dégradés ;
- La stabilité thermique des milieux réactionnels au niveau des températures pouvant être atteintes en fonctionnement dégradé. [63]

VI-2-1-2. CONNAISSANCE DU PROCEDE

Afin de prévenir le phénomène d'emballement thermique, la connaissance du milieu réactionnel n'est pas suffisante, il faut également d'avoir accès aux données suivantes : [11]

❖ **La température du milieu réactionnel** : En général, on considère que la température du milieu réactionnel est homogène en tout point du réacteur. Néanmoins en pratique ce n'est pas toujours le cas (efficacité de l'agitation, mélanges complexes...).

❖ **La température d'ébullition du milieu réactionnel** : Ce type de température dépend de plusieurs facteurs, telles que la composition du milieu et de la pression opératoire. Dans le cas d'un mélange « idéal » de solvants, la température d'ébullition peut être calculée par la loi de Raoult.

❖ **La nature du système de refroidissement** : La température du milieu réactionnel dans les réacteurs chimiques sont généralement contrôlés par les systèmes de refroidissements (double enveloppe, serpentins, échangeurs...). Les dispositifs de refroidissement les plus courants sont les doubles enveloppes ainsi que les échangeurs de chaleur placés à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur, dans lesquels circule un fluide caloporteur. La masse réactionnelle peut aussi être refroidie d'un dispositif de reflux placé dans le réacteur.

❖ **La capacité de refroidissement du réacteur** : Cette capacité correspond à la quantité de chaleur pouvant être évacuée vers l'extérieur, qui est liée à la technologie du réacteur (taille, surface d'échange...) et de son système de refroidissement.

VI-2-1-3. CONTROLE DE LA PURETE ET DE LA CONCENTRATION DES REACTIFS MIS EN ŒUVRE

Les contrôles visent à éviter l'introduction des impuretés pouvant abaisser la stabilité thermique du mélange réactionnel, à vérifier la concentration des réactifs donnant une réaction exothermique. Il faut donc maîtriser l'amont du procédé. [4]

VI-2-1-4. DISPOSITION DU MATERIEL

On ne mettra pas en charge sur un réacteur le stockage d'un réactif dont la coulée entraîne une réaction exothermique capable de conduire à une explosion thermique. L'atelier ne doit pas permettre, par construction la mise en contact de deux réactifs incompatibles. [2]

Ex : eau et POCl₃, eau et PCl₃, eau et Sodium, eau + anhydride acétique

VI-2-1-5. CONTROLE DU DEBIT D'INTRODUCTION D'UN REACTIF

La coulée d'un réactif donnant une réaction exothermique devra être diaphragmée afin d'interdire un débit excédent la capacité de refroidissement de l'installation.

Le débit de coulée ne devra pas être supérieur à la consommation du réactif par la réaction, afin d'éviter son accumulation dans le mélange réactionnel.

On veillera à ce que la température du réacteur soit suffisante pour que la vitesse de la réaction exothermique permette la consommation du réactif coulé et évite son accumulation.

L'accumulation dans un réacteur d'un réactif contrôlant une réaction exothermique crée un risque d'emballement thermique de celle-ci. [35]

VI-2-1-6. CONTROLE DE LA TEMPERATURE DU REACTEUR

❖ DISPOSITIF DE CHAUFFAGE

Le dispositif de chauffage ne doit pas permettre le dépassement sur la paroi du réacteur d'une température considérée comme sûre vis-à-vis de la stabilité thermique du mélange réactionnel. [56]

• Cas du chauffage à la vapeur

Le chauffage à la vapeur désurchauffée à travers une double enveloppe ou un serpentin conduit à une température de paroi liée à la pression absolue de la vapeur par la relation :

$$P_{(ATA)} = \left[\frac{t(^{\circ}C)}{100} \right]^4 \quad (VI-1)$$

Ex : vapeur 6 bar

P = 7 ATA

$$t = 100 \sqrt[4]{p(ATA)} = 100 \sqrt[4]{7} = 163^{\circ}C$$

Si la vapeur n'est pas désurchauffée, la température de paroi à considérer est la température de la vapeur haute pression.

• Chauffage à l'eau chaude

Ce mode de chauffage ne permet pas une température supérieure à 100°C sous la pression atmosphérique. On évitera la montée en pression du circuit de chauffage en installant une soupape sur celui-ci ou en le faisant respirer à l'air libre.

❖ CONTROLE DE LA TEMPERATURE DU MELANGE REACTIONNEL**• Emploi de Solvants légers**

L'emploi de solvants légers permet d'abaisser la température d'ébullition de la masse réactionnelle ce qui limite la température de celle-ci si la pression est contrôlée.

• Utilisation de soupapes calculées sur un rejet gazeux

On se protège contre la mise sous pression du réacteur par une soupape mécanique ou hydraulique s'ouvrant sous une faible pression. Il est nécessaire dans le calcul que le rejet soit uniquement gazeux.

Les dispositifs mis en place n'ont pas pour objet de protéger le réacteur contre la rupture mais de limiter la pression à une valeur telle que le mélange réactionnel présente une température d'ébullition pour laquelle la vitesse de décomposition thermique reste faible.

Le calcul de la soupape nécessite la connaissance de l'évolution en fonction du temps du débit et des propriétés physiques de la vapeur émise.

- Les vapeurs émises sont en principe celles du solvant ;
- Le débit de rejet est calculé à partir du flux thermique produit par la décomposition commençante du mélange réactionnel à la température d'ébullition du mélange sous la pression de tarage de la soupape, et de la chaleur de vaporisation des solvants émis. On ajoute au débit de vapeur le débit de gaz de décomposition incondensable produit s'il y a lieu ;
- La pression de tarage est choisie de telle sorte que la température d'ébullition du mélange réactionnel sous cette pression conduise à une vitesse faible de la réaction de décomposition thermique.

Si le flux thermique de décomposition n'est pas mesurable à la température d'ébullition du mélange réactionnel, le calcul retiendra la valeur mesurée à une température supérieure.

La méthode de calcul de ces soupapes est présentée dans le diagramme de la page précédente.

• Coulée de solvant

Le solvant perdu lors de l'ouverture de la soupape peut être compensé par une coulée de solvant.

Le solvant peut être coulé à priori sur une action de sécurité, pour abaisser la température d'ébullition de la masse, dans une distillation en discontinu.

Dans ce cas, le débit de coulée du solvant et le débit d'éjection de la soupape devront être

compatibles.

• *Choix du matériel*

Les réacteurs ou bouilleurs de grande taille créent en cas de décomposition thermique des conditions sensiblement adiabatiques.

La réduction de la taille du matériel favorise les échanges thermiques par augmentation du rapport Surface / Volume, et réduit la gravité d'un emballement thermique.

L'épuisement d'un solvant peut se faire dans un évaporateur en continu fonctionnant par film grim pant, film tombant, film raclé, dans lequel les surfaces d'échanges sont très grandes et la quantité de matière engagée faible.

Le stockage et le conditionnement peuvent se faire par quantités unitaires ne permettant pas un emballement thermique dû à une décomposition du produit stocké.

Pour La température au remplissage ou la température au stockage, le flux thermique de décomposition peut être dissipé par conduction ou convection dans la masse et le transfert thermique à la paroi.

• *Contrôle de température*

En cas de risque d'emballement thermique, le doublement des sécurités sur la température permet d'abaisser la probabilité de l'incident à un niveau acceptable à condition que les actions de sécurité soient adaptées et indépendantes.

VI-2-1-7. AGITATION

L'agitation assure une composition et une température homogènes dans le milieu réactionnel. Elle contribue à l'efficacité des échanges thermiques.

En cas d'arrêt de l'agitation, le mélange réactionnel peut être porté localement à une température supérieure à laquelle il peut se décomposer et les échanges thermiques peuvent être amoindris, des surconcentrations locales de réactifs peuvent entraîner une réaction exothermique violente.

En cas d'arrêt de l'agitation, la coulée des réactifs et le chauffage doivent être coupés. Le refroidissement de la masse réactionnelle doit être assuré si nécessaire.

En résumé les mesures préventives se définissent à :

• *Addition d'un réactif*

De cette façon la montée adiabatique en température est contrôlée. Cette montée en température sera plus dangereuse dans le cas où le système de refroidissement est mauvais. Sur ce on agit de la manière suivante :

- Diminuer la vitesse .
- Travailler à une température suffisamment élevée (c'est-à-dire : Réaction rapide)
- Bon agitation.

- ***Interruption de la réaction***

Pour l'interruption de la réaction on procède de la façon suivante :

- Pas d'accumulation ;
- Additionner un inhibiteur ;
- Opérer par dilution.

- ***Délestage***

Le délestage s'opère en vidant le plus rapidement possible le réacteur dans un récipient contenant au préalable de l'eau ou de la glace ceci conduira à une perte d'une masse réactionnelle.

- ***Diminution de la concentration d'un réactif***

La diminution de la concentration d'un réactif permet l'absorption d'un volume utile

- ***Conduction de réactions dans les conditions adiabatiques***

Cette manière de procéder à la conduction de la réaction dans les conditions adiabatiques peut mener la réaction de manière très rapide soit à des vitesses élevées.

VI-3. MOYENS DE PROTECTION - CALCUL DES EVENTS - TECHNOLOGIE DU DIERS

VI-3-1. GENERALITES

Dans l'industrie chimique, la plupart des réacteurs et de nombreux appareils sont équipés d'un dispositif d'évent de secours pour éviter leur éclatement en cas de surpression accidentelle. Il est cependant peu fréquent que ces dispositifs d'évent présentent une capacité suffisante pour contrôler toutes les causes possibles de pressurisation. Le scénario de dimensionnement de ces événements n'a souvent pas ou peu de relation avec les réactions chimiques qui sont mises en œuvre dans le procédé. C'est notamment le cas dans les ateliers polyvalents où un même réacteur est utilisé pour la mise en œuvre de fabrications très différentes au cours de la vie de l'installation. [10]

La pressurisation des enceintes conduit à les protéger par des soupapes ou des disques de rupture. Les méthodes de dimensionnement proposées par l'American Petroleum Institute (API) sont généralement utilisées. Ces méthodes de calcul sont basées sur le fait avéré que le rejet de ces événements est uniquement gazeux ou exceptionnellement liquide dans le cas de pressurisation par dilatation thermique de liquide ou par injection de liquide dans une enceinte. Ces événements sont également de surface relativement faible par rapport au volume de l'enceinte protégée.

Les événements dimensionnés pour protéger les réacteurs et autres équipements contre des pressurisations excessives résultant de l'emballement de réactions chimiques sont en général de surface beaucoup plus grande que les événements décrits précédemment. Cela peut être dû à la cinétique rapide de la réaction ou des

réactions chimiques en cause, mais également au fait bien connu que le rejet de l'événement est dans ce cas un mélange diphasique de gaz ou de vapeurs et de mélange réactionnel liquide entraîné. Parfois, le rejet peut même être tri-phasique gaz / liquide / solide. [11]

À l'extérieur des appareils, ce rejet diphasique gaz / liquide se traduit par l'émission d'un aérosol de mélange réactionnel qui peut être transporté par le vent à grande distance du point d'émission et qui finit par retomber sur le sol, tel est le cas dans les accidents de Seveso, Bhopal et Griesheim. Cependant, on ne peut pas exclure que des événements de secours dimensionnés sur la base de scénarios de type API donnent lieu à l'émission de rejets diphasiques gaz/liquide si un emballement de réaction se produit dans l'enceinte sur laquelle ils sont installés. [12]

Des événements de secours sont disposés sur des appareils ou capacités (réacteurs, colonnes à distiller, bouilleurs, stockeurs...) contenant des substances ou des mélanges susceptibles de subir une décomposition thermique ou un emballement de réaction, afin d'empêcher l'éclatement ou l'explosion de ces équipements. En principe, ces appareils ou stockeurs ne peuvent pas résister à la pression générée par l'emballement de réactions, qui peut être considérable.

Nous plaçons dans ce paragraphe les résultats des travaux du DIERS (Design Institute for Emergency Relief Systems), car ils conduisent à l'installation d'événements qui sont activés alors que l'emballement thermique est nettement amorcé. [14]

Si les calculs sont généralement possibles, sur la base de déterminations expérimentales, la mise en place de ces événements pose des problèmes délicats et coûteux de traitement des rejets.

La méthodologie du DIERS consiste à vider le réacteur avant qu'il éclate. Bien peu d'installations existantes permettent une telle opération. Peu de projets d'atelier envisagent cette possibilité, il est donc nécessaire de faire évoluer les méthodes utilisées dans le passé pour éviter les situations aberrantes qui conduisent, par exemple, à arroser le voisinage avec le mélange réactionnel ou à la mise en place d'un événement trop petit qui n'empêchera pas l'éclatement du réacteur en cas d'incident. [15]

Autrement dit, la méthode du DIERS passe par quatre étapes, à savoir : [16]

- La Première étape consiste en la définition du scénario majorant d'emballement de réaction servant de base au dimensionnement d'événement ;
- La deuxième étape, permet la caractérisation du comportement du système réactionnel au moyen de techniques calorimétriques pseudo-adiabatiques. Les systèmes réactionnels sont divisés en trois « vapeur, gazeux, hybride ».
- La troisième étape, consiste dans l'acquisition des données expérimentales nécessaires au calcul d'événement. La nature des données nécessaires dépend du type de système réactionnel. Les données expérimentales doivent être obtenues dans des conditions voisines des conditions adiabatiques pour obtenir une simulation expérimentale correcte de l'emballement thermique.
- La quatrième étape, permet le choix des méthodes de calcul d'événement et de calcul des écoulements diphasiques en fonction du type de système réactionnel.

Le Design Institute for Emergency Relief Systems (**DIERS**), un groupe de travail de l'American Institution of Chemical Engineers (**AICHE**) a élaboré des méthodes de dimensionnement d'événements pour le contrôle des emballlements de réactions dans des enceintes confinées qui prennent en compte l'émission d'un rejet diphasique gaz / liquide lorsque l'événement est activé. [17]

L'originalité de ces travaux réside dans le fait que le rejet de mélanges diphasiques gaz + liquide est pris en compte lors de l'activation de l'événement. Les nombreux incidents connus ont en effet montré que lors de l'activation des événements (soupapes, disques de rupture) le rejet observé n'était pas uniquement gazeux comme le prévoyait le calcul de l'événement, mais était constitué de mélange réactionnel propulsé par des gaz sous pression.

Les méthodes connues précédemment, établies par l'API, prenant en compte seulement l'émission d'un rejet gazeux, pouvaient conduire à un sous-dimensionnement des événements d'un facteur 6 à 10 lorsqu'il est traversé par un mélange diphasique non prévu et si un emballement de réaction était initié dans l'appareil protégé.

Le rejet diphasique est généralement attribué à la pressurisation de l'enceinte liée à l'augmentation de la tension de vapeur du mélange réactionnel par suite de l'augmentation de la température du milieu. La relation pression volume/surface. La température dans l'enceinte ou dans le fluide est imposée par l'équilibre liquide-vapeur.

C'est en contrôlant la pression dans l'enceinte que l'on parvient à maîtriser la température et à contrôler l'emballement.

Dans certains cas, la pressurisation de l'enceinte est assurée uniquement par la production de gaz incondensables et il n'existe pas de relation pression température. La stratégie du contrôle de l'emballement est alors entièrement différente.

Il convient donc de bien connaître le phénomène qui est à l'origine de l'emballement pour ne pas employer une méthode inadaptée de contrôle. Une vérification expérimentale de l'efficacité du contrôle de l'emballement est recommandée.

VI-3-2. SEPARATION GAZ / LIQUIDE DANS L'ENCEINTE

Lors de l'ouverture de l'événement, la masse réactionnelle est le siège d'un dégagement gazeux. L'espace occupé par ces gaz ou vapeurs, entraîne un gonflement du mélange réactionnel qui peut ou non atteindre l'orifice de l'événement. Si le mélange réactionnel n'atteint pas l'orifice de l'événement, il y a désengagement total gaz/liquide, le rejet est uniquement gazeux. [2]

Si le mélange réactionnel atteint l'orifice de l'événement, on a émission d'un rejet diphasique gaz/liquide.

L'importance du gonflement du liquide dans l'enceinte dépend de la hauteur du liquide en raison du temps mis par les bulles pour sortir du liquide. Plus les bulles mettent de temps pour sortir du liquide, plus le liquide gonfle. De ce fait, des réacteurs industriels de grande hauteur sont plus susceptibles de donner des rejets diphasiques que des petits réacteurs de laboratoire. [11]

Des essais en réacteur de petite taille ne permettent pas de garantir une séparation totale gaz/liquide dans un réacteur de grande taille. Inversement, un comportement moussant ou un rejet diphasique dans un réacteur de petite taille permettent de prédire le même comportement dans des réacteurs de grande taille.

Le comportement du liquide dépend fortement de sa viscosité et de sa tension superficielle. Ces propriétés peuvent être affectées de manière radicale par des traces d'impuretés.

A titre d'exemple on peut citer le cas de la décompression d'un réservoir d'eau de ville de CHICAGO surchauffé à 150°C, rempli à 95 % conduit après rejet à un taux de remplissage de 66 %, et la même expérience répétée après ajout de 1 000 ppm de détergent ménager ne laisse que 4 % de liquide dans l'enceinte.

Un tel résultat montre qu'il est vain de vouloir prédire le comportement d'un liquide dans une enceinte lors d'une décompression. Des traces d'impuretés peuvent modifier complètement le comportement prévu.

Pour des considérations de sécurité, il est préférable de faire l'hypothèse conservatrice de la formation d'un mélange vapeur + liquide de composition homogène

Les autres régimes (Bullage, Tourbillonnaire ou aérosol) conduisent à des conditions moins sévères lors de l'activation d'un événement.

VI-3-3. QUALITE DU FLUIDE ARRIVANT A L'ORIFICE DE L'EVENT

La qualité d'un mélange diphasique gaz + liquide homogène est la fraction pondérale X de gaz dans le mélange.

L'étude de la séparation gaz-liquide permet donc de prédire la qualité du rejet. Ceci présente un intérêt si l'écoulement est gelé, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de flash sur l'orifice de l'événement. S'il y a un flash, la qualité X est modifiée par le phénomène de flash. [20]

VI-3-4. REGIME D'ECOULEMENT A L'ORIFICE :

Le mélange gaz + liquide s'engage dans l'orifice de l'événement peut adopter plusieurs régimes d'écoulement en fonction de la longueur de la tubulure de sortie. [18]

- *Écoulement éloigné de l'équilibre*

Si l'orifice considéré est en paroi mince, par exemple un simple diaphragme, l'écoulement est essentiellement constitué de liquide ou plus exactement, les proportions de gaz et de liquide dans le rejet, sont les mêmes que les proportions moyennes dans le réacteur. Le flux massique dans l'orifice peut alors être représenté par la formule de Bernoulli pour les fluides incompressibles.

$$G = C_d \sqrt{2 \cdot \rho_l \cdot \Delta p} \quad (\text{VI.2})$$

Où :

- * / C_d : 0,61 est le coefficient de décharge ;
- * / ρ_l : Densité du liquide ;
- * / Δp : Pression motrice (différence de pression entre l'enceinte et l'extérieur).

- *Écoulement à l'équilibre*

Inversement, si la tubulure de sortie dépasse une longueur L de 10cm à 12 cm, l'équilibre liquide-vapeur est atteint dans l'orifice et le phénomène de flash qui en résulte a pour conséquence un déplacement du gaz à la même vitesse que le liquide, limitant le débit à une valeur faible et estimée.

La longueur L de l'orifice de restriction nécessaire à l'établissement des conditions d'équilibre thermodynamique a été mise en évidence par **Hans k. Fauske**. Elle est la même pour tous les liquides et prend l'allure d'une constante universelle. En réalité, cette longueur L est liée au délai de nucléation de l'ébullition dans l'orifice de restriction qui semble être sensiblement le même pour tous les liquides. Les facteurs influençant ce phénomène ne sont pas à l'heure actuelle clairement définis.

Le flux massique critique à l'orifice d'un fluide à l'équilibre en écoulement turbulent est donné par le modèle ERM (**Equilibrium Rate Model**). La démonstration de cette formule est donnée en annexe I.

Soit :

$$G = \frac{dp}{dt} \sqrt{\frac{T}{C_{PL}}} \quad (ERM) \quad (VI.3)$$

Où

* / $\frac{dp}{dt}$: La pente de la courbe de tension de vapeur à la température de l'enceinte ;

* / T : La température dans l'enceinte ;

* C_{PL} : La chaleur spécifique du liquide à la température T .

La formule ci-dessus est démontrée en annexe I. La formule ERM présente l'avantage d'être très simple.

Pour être le plus conservatif possible, on retient parfois la formule ERM modifiée :

$$G = 0,9 \cdot \frac{dp}{dt} \sqrt{\frac{T}{C_{PL}}} \quad (ERM \text{ modifié}) \quad (VI.4)$$

• Cas intermédiaire

Pour des orifices dont la longueur de la restriction est comprise entre 0 (paroi-mince) et 10^{-12} cm de longueur, l'écoulement n'est pas contrôlé par le phénomène de flash à l'orifice mais il subit un freinage dû au flash partiel. On parle alors de "non-equilibrium effect".

Le flux massique est compris entre les deux extrêmes précédents. Il est calculé par des formules qui interpolent les deux flux précédents en fonction du degré d'établissement de l'équilibre liquide-vapeur (en fonction de la longueur de la restriction de l'orifice).

Si la viscosité du fluide est très grande, l'écoulement peut être laminaire.

• Conclusion sur les écoulements diphasiques gaz / liquide

▪ Protection des enceintes confinées

Sauf preuve expérimentale d'une situation plus favorable, l'hypothèse conservatrice d'un flux massique critique donné par le modèle ERM doit être retenue pour les orifices de longueur supérieure à 10 cm. On retient Bernoulli pour les orifices en paroi mince.

Une valeur intermédiaire du flux massique peut être estimée en fonction de la longueur de la restriction à l'orifice.

On tiendra compte de la réduction du flux massique due aux longueurs de conduites.

▪ Calculs de dispersion atmosphérique

L'hypothèse la plus conservatrice consiste à retenir la formule de Bernoulli très pénalisante. On peut utiliser les modèles prenant en compte le phénomène de glissement. La difficulté est de trouver le modèle qui représente chaque cas particulier.

▪ Cas particuliers

11 faut tenir compte des situations particulières :

- ✓ **Liquide visqueux,**
- ✓ **Systèmes gaz + vapeur + liquide,**
- ✓ **Liquides non saturés.**

Afin de ne pas utiliser un modèle aberrant par rapport au phénomène observé. Une bonne connaissance de la théorie et une expérimentation soigneuse sont nécessaires pour faire le bon choix.

VI-3-5. DIMENSIONNEMENT DES EVENTS POUR LE CONTROLE DES EMBALLEMENTS THERMIQUES

Le dimensionnement des événements pour les emballements thermiques est basé sur une idée très simple attribuée généralement à Boyle : [19]

- On considère une enceinte dans laquelle on s'autorise d'atteindre une pression P_a ;
- On va la protéger par un événement s'ouvrant à la pression P_s (pression de service) ;
- On suppose que l'enceinte est le siège d'un emballement thermique qui conduit à une augmentation de la pression au cours du temps.

Pour que l'enceinte n'éclate pas, il suffit que l'événement permette la vidange complète du réacteur dans le temps Δt mis par la pression pour monter de $\Delta p = P_a - P_s$. Ce temps Δt est souvent désigné par Δt_a .

Il faut pour vider l'enceinte contenant une masse de liquide $M = P.V$, disposer d'une surface d'événement au moins égale à :

$$A = \frac{M}{G \cdot \Delta t_a} = \frac{p \cdot v}{G \cdot \Delta t_a} \quad (\text{VI.5})$$

Où :

- */ G : Le flux massique à l'orifice ;
- */ A : La surface de l'événement ;
- */ M : La masse de liquide ;

- */ Δt_a : Le temps nécessaire à la vidange du réacteur ;
- */ P, V : Pression et volume de la masse réactionnelle.

• **Cas d'une réaction gazeuse**

On appelle réaction gazeuse une réaction qui produit des gaz incondensables dans un milieu réactionnel où la température n'est pas reliée à la pression par un équilibre liquide-vapeur.

Cette situation apparaît par exemple lorsqu'un produit lourd se décompose en donnant des gaz volatils, en l'absence de tout solvant léger.

La surface d'évent nécessaire est déterminée pour traiter la vitesse maximale de production de gaz et l'écoulement diphasique qui résulte de l'entraînement de la masse réactionnelle.

$$A = \frac{Q_{MAX}}{G.V_f} \quad (VI.6)$$

Où :

- */ Q : La vitesse maximale de production de gaz ;
- */ V_f : Le volume massique du fluide ;
- */ G : Le flux massique à l'orifice ;
- */ A : La surface de l'évent.

Lors du rejet, la pression motrice est :

$$p_m = p_s + \Delta p - p_a \quad (VI.7)$$

On prend comme volume massique du fluide diphasique, le volume massique moyen dans l'enceinte au moment de l'ouverture de l'évent $V_f = V_{Moy}$

La méthode de dimensionnement des événements pour les réactions "gazeuses" est présentée en Annexe II.

• **Classification des réactions - Bancs d'essais (Bench Scale Apparatus - Vent Sizing Package)**

Le DIERS a développé un appareil permettant la détermination expérimentale des caractéristiques des réactions ou emballements thermiques.

Les fonctions de cet appareil sont les suivantes : [18]

- Calorimètre adiabatique permettant de simuler l'emballement thermique dans un réacteur de grande dimension. L'appareil permet des essais avec un flux Φ de 1,06 (essais en cellule fermée).
- Vérification expérimentale du contrôle effectif de l'emballement par un événement s'ouvrant sous une pression d'activation P (essais en cellule ouverte).
- Caractérisation du système réactionnel conduisant à l'emballement.

On distingue à cet égard :

- ✓ Les systèmes qui sont uniquement le siège de vaporisation (High Vapor Systems) ou (Pure Vapor Systems) ;
- ✓ Les réactions gazeuses où les gaz produits ne sont pas condensables ;

- ✓ Les systèmes Hybrides produisant à la fois des gaz et des vapeurs condensables.

Dans les systèmes à forte vaporisation, le flux thermique produit par la réaction peut être dissipé par la vaporisation des légers (solvant, réactif, etc...).

Dans les systèmes hybrides, le flux thermique produit par la réaction peut être dissipé par partie « vaporisation de solvant » et par partie « gaz incondensables » mais saturés de vapeur qui quittent l'enceinte. [18]

Dans les systèmes gazeux (gassy reactions), le flux thermique produit n'est pas dissipé. La réaction va s'emballer en produisant des gaz. L'événement proposé devra tenir compte de la vitesse maximale de production de gaz et de l'occurrence d'un écoulement diphasique. [16]

Dans tous les cas, l'occurrence d'un rejet diphasique gaz-liquide doit être prise en compte par la caractérisation de l'écoulement diphasique dans l'événement. On peut repérer les phénomènes de désengagement gaz/liquide augmentant le débit de rejet par rapport au comportement "Equilibre" ou inversement, les comportements visqueux conduisant à des débits de rejet plus faibles.

VI-3-6. CONCLUSION SUR LES TECHNIQUES DU DIERS

Les travaux du DIERS représentent un progrès considérable par rapport aux calculs d'événements reposant sur l'hypothèse de rejets gazeux. Leur originalité est bien sûr la prise en compte de rejets diphasiques gaz / liquide.

En dehors des emballements thermiques, ces travaux trouvent des applications dans le calcul des rejets lors de la décompression de gaz liquéfiés et de liquides surchauffés, le calcul des événements au feu extérieur.

VI-4. PROTECTION DES REACTEURS

VI-4-1. DEMARCHE GENERALE DU DIMENSIONNEMENT D'UN DISPOSITIF DE DECHARGE

L'augmentation de température de la masse réactionnelle qui résulte des conditions d'un emballement thermique produit un accroissement de la pression dans le réacteur soit : [51]

- Par le fait que la pression de la vapeur émise par la phase liquide augmente ;
- Par le fait que les réactions en jeu produisent des gaz ;
- Enfin que ces deux effets se produisent simultanément.

Il existe trois types de systèmes :

- A pression de vapeur ;
- A comportement gazeux ;
- Et hybrides.

Les dispositifs de décharge de la surpression sont généralement des soupapes et des disques de rupture. Ils ont pour but de protéger le réacteur en limitant la pression interne en dessous de la pression maximale admissible et le dimensionnement de ces dispositifs passe par la connaissance

conditions physiques dans lesquelles la décharge va se produire, la viscosité de la masse réactionnelle, la répartition relative des fractions de gaz et de liquide du mélange qui va être expulsé.

Corrélativement, le comportement du système réactionnel doit être caractérisé, dans les conditions de l'emballement, pour établir la vitesse de montée en température et la vitesse de montée en pression produites par la réaction chimique. Les conditions d'emballement correspondent à une vitesse des phénomènes telle que les échanges de chaleur avec l'extérieur n'ont plus le temps de se produire (conditions adiabatiques). [17]

Les calorimètres « pseudo-adiabatiques » qui sont utilisés pour mesurer ces phénomènes permettent de définir ces conditions. L'application des résultats expérimentaux obtenus aux modèles de calcul fournit pour le réacteur et pour la réaction qu'on y met en œuvre, le débit massique de décharge W qu'il est nécessaire d'assurer pour ne pas dépasser la pression maximale autorisée dans l'appareil. Le calcul prendra donc en compte les caractéristiques d'appareil (volume, masse de réactifs présents, pression d'ouverture du dispositif, pression maximale autorisée).

Pour déterminer la surface A du dispositif de décharge à installer, il faut déterminer la capacité unitaire de décharge par unité de surface G . La surface est alors donnée par $A = W/G$. La capacité unitaire de décharge se détermine de façon plus théorique en prenant en compte les caractéristiques physiques du fluide (partie liquide et partie gaz) ainsi que la pression en amont du dispositif. Il est aussi important de noter que la présence d'une perte de charge introduite par un prolongateur en aval du dispositif modifie la valeur de G .

VI-4-2. DISPOSITIFS DE DECHARGE DE PRESSION

VI-4-2-1. RELATION ETROITE AVEC LE PROCEDE MIS EN OEUVRE

La bonne connaissance des réactions chimiques que l'on y met en œuvre et les moyens de prévention et de maîtrise du procédé, permettent la protection des réacteurs de l'industrie chimique.

Toutefois, l'une des mesures de protection ultimes qui va permettre d'atténuer les effets d'un emballement de réaction est le dispositif de décharge de pression. C'est un dispositif qui présente l'avantage d'être passif, et indépendant du dispositif de pilotage du procédé. En contrepartie, la définition de ce dispositif est relativement complexe et nécessite de connaître (sont issus des travaux du DIERS): [17]

- Les circonstances opératoires susceptibles de conduire à l'emballement de la réaction ;
- La cinétique des réactions dans les conditions d'emballement ;
- Le mode de mise en pression par gaz ou vapeur ou par les deux simultanément ;
- Le régime d'écoulement dans le réacteur et dans le dispositif de décharge ;
- La définition précise du dispositif de décharge.

VI-4-2-2. CARACTERISTIQUES DES DISPOSITIFS DE DECHARGE

Les disques de rupture, les soupapes de sécurité ou encore une combinaison de ces deux systèmes sont des dispositifs de décharge de pression. Le but de ces dispositifs est de prévenir la mise en surpression du réacteur et de ses équipements associés, les canalisations, les condenseurs, les récipients d'alimentation, les systèmes de prélèvement. [18]

Ces éléments sont, en règle générale soumis à la directive européenne 97/23/CE concernant les appareils sous pression qui s'applique généralement pour des pressions (mesurées par rapport à l'atmosphère) supérieures à 0,5 bar.

Il convient que le dispositif de décharge soit adapté pour protéger le réacteur à sa « *pression maximale admissible* » (ou *Ps* pression de service) qui est la pression maximale pour laquelle l'équipement est conçu et qui est spécifiée par le fabricant.

Toutefois, il est prévu d'admettre une surpression momentanée limitée à **10 %** de la pression maximale admissible, ce qui est le cas lors de la protection vis à vis d'un emballement de réaction. Nous considérerons donc que la valeur de pression à ne pas dépasser, dans des circonstances d'emballement est la pression maximale momentanée 110% de la pression de service *Ps*. [19]

Les disques se rompent lorsque la pression différentielle à laquelle ils sont soumis de part et d'autre de la membrane excède la valeur de rupture, qui est spécifiée par le constructeur. Il existe une tolérance sur cette valeur qui est typiquement de **± 5 % ou ± 10 %**, en fonction du type de disque. Dans les conditions de décharge d'un réacteur, le cas le plus défavorable est l'ouverture pour une pression à la limite haute de tolérance. C'est donc cette valeur considérée qui est de l'ordre de 110% de la pression définie par le constructeur. On notera également que la pression de rupture a tendance à diminuer lorsque la température augmente.

Les soupapes de sécurité s'ouvrent également pour une pression, qui est généralement la valeur donnée par le constructeur. Celle-ci correspond à un décollement du clapet de son siège. Pour obtenir une ouverture totale, il faut généralement dépasser cette valeur de pression de **+10 %**. C'est, là encore, cette valeur de pression (110% de la pression du constructeur) que nous prendrons en compte. Il convient de noter que dans le cas d'une protection par soupape, un vide partiel peut s'opérer dans un réacteur au refroidissement. [17]

Pour un disque de rupture ou une soupape de sécurité, les valeurs de pressions de décharge à considérer pour la protection des réacteurs sont donc :

- Pour les disques de rupture la valeur haute de tolérance ;
- Et pour les soupapes, la valeur de pression qui permet l'ouverture totale.

Dans ce qui suit on dénommera cette pression « *pression d'ouverture* » (**PR**).

Le problème de la protection des réacteurs dans les conditions d'emballement s'apparente, mais n'est pas identique, à celui de la protection par évent des installations qui mettent en œuvre des matériaux pulvérulents.

Dans le cas de la protection contre les explosions de poussières, les installations ont, en général, une pression maximale admissible beaucoup plus faible. Mais aussi la forme des enceintes, de section rectangulaire par exemple, n'est pas optimisée pour résister à la pression.

Lors d'une explosion, deux seuils distincts peuvent apparaître :

- Le premier est celui d'une déformation des structures.
- Le second est la rupture de l'enceinte.

Ainsi lorsque le dimensionnement de l'événement permet une protection vis à vis du premier seuil, on dispose encore d'une marge de sécurité importante vis à vis du seuil de rupture qui occasionnera les dégâts les plus importants.

La protection d'un réacteur n'autorise pas une telle marge de manœuvre dans la mesure où la pression maximale admissible peut déjà être affectée par des effets de corrosion, de fatigue, de température du milieu. L'énergie stockée y est aussi plus élevée que dans le cas d'un équipement de plus faible résistance. Au total, et bien que des coefficients de sécurité soient pris vis-à-vis de la pression maximale admissible, il conviendra pour le réacteur de travailler uniquement par rapport à la pression de service augmentée de **10 %**.

VI-4-2-3. PRINCIPES DE DIMENSIONNEMENT DES DISPOSITIFS DE DECHARGE DE PRESSION

Pour dimensionner les dispositifs de décharge, il faut prendre en compte les contraintes suivantes :

- a) Tenir compte de la pression de service de l'équipement ;
- b) Avoir un dispositif d'ouverture le plus petit possible, favorables sur son coût et facilitant sur son entretien permettant pendant le fonctionnement, minimise les effets de décharge vers l'environnement.

L'utilisation d'une méthode de dimensionnement qui prend en compte les effets dynamiques associés au fonctionnement, permet d'atteindre plus facilement La condition **(b)** ; car l'emballlement thermique conduit à une décharge bi-phasique. Si l'on cherchait à caractériser cet événement en utilisant un modèle stationnaire, on serait conduit à écrire l'égalité entre la production de gaz et l'élimination de mélange bi-phasique. Or, le fait que le réacteur se vide influe manifestement sur la vitesse de production de gaz. Le fait d'utiliser des modèles qui prennent en compte ces aspects dynamiques (état non stationnaire) contribue à diminuer la surface des dispositifs de décharge à utiliser. Ce dernier mode de calcul est celui qui est utilisé dans la plupart des méthodes de calcul utilisées pour le dimensionnement. [18]

Lorsqu'un emballlement thermique se produit, l'ouverture du dispositif de décharge doit permettre de protéger le réacteur de la valeur maximale de pression atteinte par combinaison des phénomènes de production et d'élimination de gaz. On parlera de la pression maximale accumulée dans le système.

La manière de calculer le débit de décharge nécessaire pour contenir la pression dans le réacteur à une valeur acceptable va dépendre en particulier du type de système physique auquel on s'intéresse en distinguant les cas suivants. [19]

▪ **Premier cas** : Les systèmes à pression de vapeur pour lesquels la pression générée lors d'un emballlement provient exclusivement de la pression de vapeur du mélange réactionnel. Celle-ci croît avec l'élévation de température. Dans ce cas, l'ouverture du dispositif de décharge évacue de la vapeur, ce qui contribue à faire baisser la pression en équilibre avec la phase liquide.

Il y a alors vaporisation d'une partie du liquide (et donc, par consommation de chaleur latente, baisse de la température de celui-ci) pour rétablir l'équilibre liquide vapeur. Ce phénomène contribue à baisser, en même temps que la pression, la température du système. Généralement la vitesse de réaction se stabilise et dans ce cas et la température et la pression se stabilisent également. Le système est considéré comme autorégulé ou « tempéré ».

▪ **Deuxième cas** : Les systèmes gazeux pour lesquels la pression est générée par un gaz permanent produit par la réaction chimique. Contrairement aux systèmes précédents, ceux-ci ne sont pas tempérés car le fait d'enlever du gaz par décharge est sans action sur la température de la phase liquide et donc sur la production de gaz. Pour de tels cas il sera important de savoir si l'élévation de température peut amorcer le démarrage de réactions secondaires de décomposition.

▪ **Troisième cas** : Ce cas-là concerne les systèmes hybrides qui sont la combinaison des deux systèmes précédents. Pour ces systèmes on essaiera, en un premier lieu, de déterminer quel est l'effet prédominant, mais il faudra aussi tenir compte des caractéristiques du mélange biphasique qui déterminent la nature du flux à considérer au passage de l'orifice de décharge ainsi que de la viscosité du système et la nature turbulente ou laminaire du flux au travers du dispositif de décharge.

Ces informations ainsi que les profils de montée en pression et en température des systèmes étudiés sont obtenus par des mesures expérimentales conduites en calorimétrie adiabatique.

Un schéma du profil de pression, obtenu au cours d'un emballement en fonction du temps, est donné sur la figure (VI.1) ci-dessous.

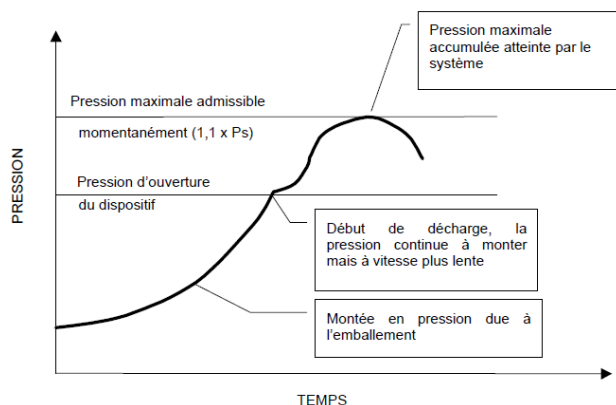


Figure VI.1 : Diagramme pression-temps pour un emballement de réaction avec protection par un dispositif de décharge

VI-4-3. POSSIBILITES DE TRAITEMENT EN AVAL D'UNE LIGNE DE DECHARGE D'UN REACTEUR

Les lignes de défense que l'on peut trouver en aval d'un disque de rupture ou d'une soupape et qui sont mentionnées dans la figure (VI.2) ci-dessous. Le tube prolongateur peut être connecté à un réservoir (*Quench-tank*), éventuellement via un cyclone qui va séparer la phase liquide de la phase gaz.

Le "*Quench-tank*" a pour objet de récupérer la phase liquide. Il est généralement ouvert à l'atmosphère et dans ce cas la phase gaz est émise dans l'environnement en général en point haut. Le ciel du "*Quench tank*" peut être aussi connecté à un laveur (ou "*Scrubber*") qui va permettre une mise en solution plus ou moins complète de la phase gazeuse. Le solde des gaz sera

éventuellement partiellement piégé (*Seal Pot*), une torche assurant la destruction des derniers résidus.

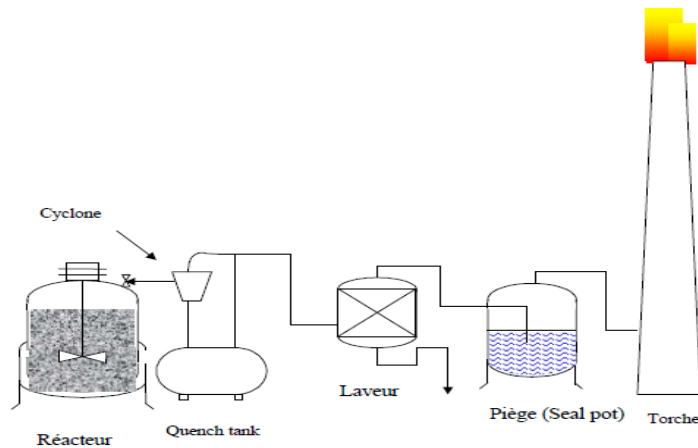


Figure VI.2 : Dispositifs de traitement en aval d'une ligne de décharge de réacteur.

VI-5.CHOIX DES MOYENS DE PREVENTION ET DE PROTECTION

Il s'agit de moyens destinés à empêcher et à limiter les conséquences de l'événement redouté. La prévention de l'explosion thermique consiste en s'appuyant sur les connaissances acquises précédemment, à éviter des conditions opératoires susceptibles de conduire à un emballement thermique.

Les moyens de préventions doivent être largement utilisés .Ils n'excluent pas l'adoption de moyens de protection des enceintes contre l'explosion thermiques.

La nature des moyens de protections peut être appréhendée en comparant les explosions thermiques et l'explosion en phases gazeuse.

Lors de la décomposition thermique d'une substance condensée, la pression atteinte dans le ciel du réacteur, dépendant du taux de remplissage, peut atteindre plusieurs centaines de bar.

Les moyens de protection reposent essentiellement sur le contrôle de la température dans les phases initiales de l'emballement thermique, par vaporisation de solvant ou de mélange réactionnel.

La vaporisation de solvant, l'émission de gaz de décomposition au sein du mélange réactionnel, ont pour conséquences l'entraînement de mélangez réactionnels dans les événements .Ceux –ci doivent donc être dimensionnés et conçus le plus souvent pour accueillir un écoulement diphasique gaz- liquide.

Le choix de la pression d'activation de l'événement est un élément déterminant du fonctionnement de celui –ci.

La pression d'activation élevé de l'événement autorise des températures contrôlées par les équilibres liquides –vapeur également élevés et par suite des vitesses de réaction et de flux thermiques générés considérables .Dans ces conditions, le rejet attendu est très violent, son

évaluation moins précise. Le traitement du rejet réclame des installations plus importantes. Une pression d'activation élevée conduit à une situation plus risquée.

Inversement, le choix d'une pression d'activation de l'événement voisine de la pression atmosphérique ou de la pression de travail (service), permet de limiter la température à des valeurs basses et conduit à un rejet peu abondant qu'il est aisé de traiter.

Dans certains cas la température du milieu n'est pas contrôlée par un équilibre liquide – vapeur. La vitesse maximale de production gazeuse et l'occurrence d'un écoulement diphasique doivent alors être prises en compte dans le dimensionnement de l'événement.

Le dimensionnement d'événements destinés à contrôler un emballement thermique repose sur des données expérimentales qui n'étaient à la disposition des concepteurs des installations il y a peu d'années encore. Dans le meilleur des cas, les événements sont dimensionnés pour le rejet de gaz ou de vapeurs. Alors qu'il est aujourd'hui admis que le rejet d'un mélange diphasique gaz + liquide doit être considéré.

Les événements installés pour protéger les réacteurs contre les explosions thermiques sont de ce fait souvent sous dimensionnés d'un facteur compris entre 6 et 10 fois.

Inversement, certains réacteurs qui ont déjà été le siège d'un emballement thermique ont été dotés d'un événement dimensionné sur une base empirique, parfois par itération successive. Ces événements semblent être largement surdimensionnés et présentent de ce fait une bonne fiabilité.

Dans tous les cas, une révision des dispositifs de sécurité placés sur les réacteurs s'impose. La présence d'une soupape n'implique pas que le réacteur soit protégé contre le risque d'explosion thermique, celle-ci a pu être calculée sur une toute autre hypothèse.

Si un événement existe, éventuellement destiné à contrôler un emballement thermique, les hypothèses de calcul doivent tenir compte des limitations introduites par les hypothèses de calcul de l'événement.

Les techniques expérimentales et les théories permettant l'étude du risque d'explosion thermique depuis l'étude préliminaire de la stabilité thermique jusqu'à la préconisation de moyens de prévention et de protections.

VI-5-1. DETERMINATION DE L'INSTABILITE DES PRODUITS

VI-5-1-1. NECESSITE ET PRINCIPE DE LA CONNAISSANCE

La manipulation, le transport des produits, le stockage nécessite une connaissance de certaines données thermiques pour être réalisés en toute sécurité tels que l'inflammabilité, la stabilité en température, l'enthalpie « ΔH » de la réaction de décomposition, la chaleur massique C_p nécessaire à la fusion ou à l'ébullition, le risque d'explosion avec ou sans présence d'air. Elle est d'une grande importance pour des opérations tels que le séchage, la distillation, le stockage à une température « T » supérieure à la température ambiante. [63]

L'industrie chimique est parvenue à mettre en évidence des méthodes qualitatives et semi-qualitatives donnant des possibilités rationnelles et systématiques de soumettre un produit et ses contraintes sans risque.

VI-5-1-2. TESTS DE COMPORTEMENT DES SOLIDES FREQUEMMENT RENCONTRES

Parmi les tests de comportement des solides fréquemment rencontrés, on peut citer :

- ***Test de stabilité à chaud***

On dit qu'il y a réaction si dans un intervalle de temps bien déterminé, pour que le produit s'enflamme (flamme, projection d'étincelles, incandescence)

- ***Test d'inflammabilité***

Lorsqu'un produit est soumis à l'action d'une résistance de platine par exemple, la réactivité du produit est relevé, ceci définit l'inflammabilité (combustion avec la flamme, décomposition totale avec la flamme, projection d'étincelles, inflammation rapide et extinction rapide).

Ces deux tests permettent d'apprécier la possibilité de se mettre ou non le produit au séchage.

- ***Test de sensibilité au choc***

La sensibilité au choc a pour rôle de savoir si le produit peut ou non être broyé. Le test d'inflammabilité peut aussi faire cas. « Il se produit une explosion ou dégagement de fumée... ».

- ***Test de la stabilité thermique en présence d'air***

Il est utile pour de substances destinées au séchage par atomisation ou en lits fluidisés. Donc pouvant être exposées à des températures élevées en présence de grande quantité d'air : Mise en œuvre du four selon « GREWER ».

- ***Test d'exo-thermie en vase ouvert***

C'est une analyse thermique différentielle sommaire telle que la substance testée et la matière inerte sont mises dans des tubes à essais chacune d'elle est au contact avec un thermocouple. Un chauffage de programmation en température soumis à une contrainte thermique de plus en plus forte. La différence de température entre la substance et la référence sont enregistrés en continu. En reliant le tube à essai à un compteur volumétrique, on peut déterminer l'importance du volume des gaz dégagés par la décomposition.

- ***Test d'exo-thermie en vase fermé sous pression***

Le principe est le même que celui d'exo-thermie en vase ouvert sauf qu'on utilise des éprouvettes autoclaves de 10cm³, possible de suivre l'évolution de la pression avec la variation de la température.

- ***Test de stockage à chaud***

Ce test est réalisé d'un vase Dewar dans lequel plonge un thermocouple, la température est enregistrée en continu durant une période qui peut atteindre une année.

- ***Test d'explosion de poussières***

Les explosions de poussières sont généralement à l'origine des accidents très graves tels que les explosions d'unités de fabrication des colorants, ou d'unités de fabrication de produits pharmaceutiques. Ce type de test est mis en évidence par :

▪ Tube de « **Hartmann** » : Le produit mis en suspension pour un courant d'air comprimé et allumé au moyen d'une étincelle électrique ou une résistance spirale. L'intensité du phénomène est appréciée pour la mesure de la projection plus ou moins violente du couvert articulé.

▪ La forme du tube de « **Hartmann** » favorise l'effet de refroidissement donc ralentissement de l'explosion.

▪ Sphère « **Barknecht** » : Après volatilisation du produit dans la sphère vidée de l'air au moyen d'un courant d'air calibré on rétablit exactement la pression extérieure, on allume à l'aide d'une amorce, le déroulement de l'explosion est suivi grâce à un manomètre piézo-électrique. La pression fonction du temps permet de déterminer la pression maximale décroissement maximum donc la vitesse à laquelle peut s'effectuer l'explosion.

Ce système donne des résultats plus justes scientifiquement et extrapolable dans l'industrie.

• **Test de « CERCHAR »**

Cette auteur utilise une procédure d'essais systématiques pour caractériser l'explosibilité des produits et de les classer, il utilise des appareils mettant en œuvre des énergies plus élevées.

VI-5-1-3. ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DES SUBSTANCES MISES EN OEUVRE

Cette étude ne peut être qu'expérimentale, les données de la littérature ne peuvent que donner des renseignements insuffisants.

Les données de la littérature ne peuvent jamais garantir la stabilité du produit car la stabilité de ce dernier dépend largement :

- Des impuretés qu'il contient,
- De la présence de catalyseurs,
- Des conditions dans lesquelles il est manipulé,
- Du matériel employé pour sa manipulation.

Une étude expérimentale de la stabilité thermique des substances chimiques constituant le système réactionnel mise en œuvre est nécessaire préalablement à toute évaluation de risques approfondies pour la prévention et la protection des enceintes contre les risques liés aux emballages thermiques. [17]

Le Screening et la DSC permettent l'étude de la stabilité thermique d'un produit. L'exploitation d'un thermogramme obtenu par DSC en progression de température permet notamment d'obtenir des informations relativement à :

- La température, **Tonset**, pour laquelle un début de décomposition exothermique du produit ou du mélange testé est détecté ;
- Le domaine de température où est observée l'exo-thermie ;

- La quantité de chaleur libérée par la décomposition exothermique ;
- La nature de la cinétique du phénomène de décomposition observé (réaction suivant une loi d'Arrhenius, phénomène auto catalytique, polymérisation radicalaire...).

La température « *Tonset* » à laquelle début la décomposition exothermique mesurée au moyen de méthodes expérimentales de calorimétrie différentielle, n'est pas une caractéristique intrinsèque des produits testés dans la mesure où :

- Les températures déterminées au moyen de techniques calorimétriques dépendent fortement des conditions expérimentales, en particulier de la vitesse de balayage en température, de la sensibilité de l'appareil et de la masse de l'échantillon testé ;
- La réaction de décomposition sera plus lente à basse température et plus rapide à haute température suivant la loi d'Arrhenius.

Dans le but de la mise en œuvre industrielle de réactions chimiques la connaissance du paramètre « *Tonset* » permettra de comparer la stabilité thermique relative de produits testés dans les mêmes conditions expérimentales mais ne devra pas constituer à elle seule un élément de définition d'une température « sûre ».

Donc il est nécessaire de s'intéresser à la cinétique de l'emballement thermique, afin d'évaluer le risque de décomposition thermique des substances mises en œuvre, puisqu'il est possible d'évaluer la probabilité d'occurrence d'une réaction de décomposition en utilisant le concept, basé sur des critères cinétiques de *la vitesse maximale en conditions adiabatiques* (TMR_{ad}) représentant le temps d'induction d'une explosion thermique, pour un produit maintenu à une température donnée. [7]

L'obtention des paramètres cinétiques nécessaires au calcul du TMR_{ad} peuvent être obtenus, en menant à différentes températures une série d'expériences de *DSC* en mode isotherme et en définissant une température limite maximale T_{exo} .

Selon les auteurs, cette température est nécessaire pour la stabilité thermique du milieu réactionnel, qui est assurée dans les conditions opératoires du procédé et peut être observée :

- En diminuant la température *Tonset* pour laquelle un début de décomposition exothermique est détecté en calorimétrie différentielle de 100 °C :

$$T_{exo} = T_{ONSET} - 100^{\circ}\text{C} \quad (\text{VI.7})$$

- Soit en diminuant la température $T_{(TMR_{ad}=24h)}$, à laquelle le TMR_{ad} est supérieur à 24 heures de 10 °C la température :

$$T_{exo} = T_{(TMR_{ad}=24h)} - 10^{\circ}\text{C} \quad (\text{VI.8})$$

VI-6. CONCLUSION

Les mesures préventives et adaptatives selon la classe de criticité identifiée prise par les entreprises afin de prévenir le risque d'emballement thermique et protéger les unités de fabrication lors des étapes de stockage, de transfert et / ou de réaction. Cette action passe essentiellement par la mise en place de mesures de maîtrise des risques, appelées également barrières de sécurité. Ces barrières correspondent à un

ensemble d'éléments techniques et organisationnels nécessaires et suffisants pour réduire la probabilité d'occurrence des scénarios d'accidents majeurs et / ou limiter leurs effets.

Ces barrières se manifestent sous la forme d'événements de sécurité, qui sont des systèmes de dépressurisation qui visent à protéger les enceintes (réservoir, colonnes, réacteurs ...) contre les surpressions accidentelles. Cependant le bon fonctionnement de ces événements, nécessite qu'ils soient dimensionnés correctement, afin de déterminer son l'aire capable de limiter la montée en pression du réacteur dans les conditions maximales de l'emballement de réaction, et l'efficacité de ce système de dépressurisation ne peut être garantie que s'il permet d'évacuer les fluides suffisamment pour limiter la surpression dans les enceintes aux niveaux convenables.

Le dimensionnement d'événements de protection des enceintes contre les risques d'emballement de réaction, il faut prendre en compte trois éléments de la vitesse de génération du gaz ou de la vapeur, du système chimique implique, les mécanismes de pressurisation et du régime hydrodynamique dans l'enceinte et dans le système de dépressurisation (l'événement).

Ces mesures passent contre les phénomènes d'emballement thermique « concepts et paramètres » associés au scénario d'emballement thermique permettent de procéder à une évaluation du risque thermique et de mettre en place des mesures préventives adaptées selon la classe de criticité identifiée : Ajustement des conditions opératoires, modifications des équipements, dimensionnement d'événements, etc.

Toutefois, cette étude ne peut être menée sans une connaissance précise des caractéristiques thermiques et cinétiques de la réaction de synthèse d'une part, et de la (des) réaction(s) secondaire(s) ou de décomposition d'autre part. Ces données sont généralement obtenues à partir de mesures calorimétriques.

**RECOMMENDATIONS /
SUGGESTIONS**

RECOMMANDATIONS / SUGGESTIONS

Les recommandations proposées sont :

- Combattre les risques à la source ;
- Concevoir un dispositif de captage à la source des vapeurs de solvants ;
- Réduire le volume de produits stockés contenant des solvants ;
- Former et informer les salariés, afin de prévenir les risques d'emballement thermique pour assurer la sécurité des opérateurs et des installations ;
- Les informer sur la nature des produits manipulés et leurs incompatibilités, les moyens et procédures d'intervention et de secours ;
- Donner une formation spécifique aux salariés intervenant sur les installations ;
- Equiper les opérateurs des protections adaptées (protection individuelle) ;
- Identifier les risques (repérer les dangers et analyser les conditions d'exposition des salariés à ces dangers par une analyse de l'activité de travail) ;
- Classer les risques, rédiger le document unique et élaborer un plan d'actions de prévention.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette thèse a été réalisée avec l'objectif de prévenir l'emballlement thermique et d'améliorer les moyens de lutter contre ce phénomène, vu que ce sujet a fait l'objet de peu de recherche.

L'emballlement thermique est un risque très répandu dans le monde de l'industrie, qui ne faut pas prendre à la légère, c'est pour cela que les industrielles ne cesse de redoubles d'efforts dans le but de munir leur installations de toutes les barries protectrice possible. Car ce phénomène s'il n'est pas contenu peut conduire à une explosion thermique au répercutions catastrophiques.

C'est pour cela que le recours aux simulateurs est primordial pour le développement de réacteur standard, qui généralement se comporte rarement comme prévu, afin d'éviter tous écoulement ou perte de contrôle, ce qui en résulte que les performances d'un réacteur réel s'éloignent de celle prédite, joint à cela l'évent de sécurité et leur bon dimensionnement. Malgré cela ces mesures parfois sont insuffisantes, c'est dans ce but que des méthodes systématiques d'analyse des risques ont été mis en place permettent au préalable l'identification systématique des risques, de ces causes et conséquences et d'essayer de le prévenir ou de réduire ses effets, grâce à l'obtention de donnes précise et récente sur le système étudier, en suivant une méthodologie précise, après planification d'un plan d'action et la mise en place des différentes mesures préventives pour facilite leur application en les présentant dans une forme tabulaire ou arborescente.

Cependant tous cela n'est possible qu'en se servant de calorimètre permettant de déterminer expérimentalement le comportement et la stabilité thermique des produits à partir de l'évolution du flux de chaleur, en fonction de la température, et de modéliser des scénarios d'emballlement et d'établir une procédure de réaction idéale. Mesurer, calculer et la comprendre les paramètres essentiels (accumulation, élévation de température adiabatique, capacité thermique, enthalpie de réaction, vitesse de production de chaleur/Chaleur de réaction, MTSR, réaction souhaitée, réaction non souhaitée, décomposition,) afin d'évaluer et réduire les risques inhérents aux procédés chimiques. A partir de cela et on combinaison avec les données obtenues grâce aux mesures calorimétriques (caractéristique thermique, cinétique de la réaction de synthèse et de la réaction de décomposition) il est possible de mettre en place les mesures préventives adaptées selon la classe de criticité identifiée lors de ce processus (ajustement des conditions opératoires, modifications des équipements, dimensionnement d'évents etc.).

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Claire VILLEMUR - Lucas PETIT - Nathalie BIANCHINI, Patricia ROTUREAU, "Runaway reaction hazard assessment for chemical processes safety, chemical engineering transactions a journal of aidic - the italian association of chemical engineering, Vol 77 (2019), 451-452, Italie.
- [2] GUSTIN Jean-Louis, "Sécurité et gestion des risques : risque d'explosion de gaz", techniques de l'ingénieur, 3ème édition, vol 24-40, avril 2002, France.
- [3] Daniel A.CROWL - Joseph F.LOUVAR, " Chemical process safety: fundamentals with applications, upper saddle river", 2ème édition, 136-367, 2002, New Jersey, États-Unis.
- [4] M. DEMISSY -D. CARSON - B. DEBRAY, 22/04/2005, " La sécurité des procédés chimiques", rapport d'étude, N° 56933, France, Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS), 8-101.
- [5] M. DEMISSY - D. CARSON, " Le Pôle d'évaluation de la sécurité des procédés chimiques de l'INERIS". Elément de base pour l'analyse des risques. 9ème Congrès de Génie des Procédés, 9-11 septembre 2003 Saint Nazaire, France.
- [6] Bruno Giovanni, juin 2000, " Etude bibliographique relative au développement de réactions chimiques non contrôlées dans l'industrie", rapport d'étude, N°23414, Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS) ,7-20, France.
- [7] Wassila BENAÏSSA, " Développement d'une méthodologie pour la conduite en sécurité d'un réacteur continu intensifié", thèse de doctorat institut national polytechnique de Toulouse, 7-14, 2006, France.
- [8] Benjamin BATIOU, " Etude et modélisation de la cinétique de décomposition thermique des matériaux solides. Application à la dégradation du bois en cas d'incendie", ce doctorat, l'école nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique, 36-37, 2006, France.
- [9] Bruno GIOVANNINI, "Création d'un pôle de compétences sur l'évaluation de la sécurité des procédés chimiques (DRA-005) ", institut national de l'environnement industriel et des risques, 5-30, 2001, France.
- [10] Francis STOESSEL, " Sécurité thermique des procédés chimiques", Wiley-vch verlag gmbh & co. kga, 68-325, Allemagne, 2008.
- [11] Fatine BERDOUZI, " Simulation dynamique de dérives procédés chimiques, application à analyse quantitative des risques", thèse de doctorat, université de Toulouse, 39-40, France, 2017.
- [12] Daubert, T. E - Danner, R. P - Sibul, H. M. - Stebbins C. C., "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation", Design Institute for Physical Property Data, NSRDS (AICHE), 1989, États-Unis.
- [13] De Groot, J. J - Groothuizen, T. M - Verhoeff, J., " Aspects liés à la sécurité des peroxy des organiques réservoirs en vrac", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev, 131-138, 1998, Grande Bretagne.



- [14] Fauske - H. K., "The reactive system screening tool (RSST): An easy, inexpensive approach to the DIERS procedure", *Process Saf.Prog.*, 190-195, 1998.
- [15] Gustin, J. L., " Management des risques chimiques : explosion en phase condensée", *techniques de l'ingénieur Génie des procédés*, vol. J4, J 3 896, 1-26, 2002.
- [16] Janet ETCHELLS – Jill WILDAY, " Workbook for chemical reactor relief system sizing", *Great Britain Health and Safety Executive (HSE Books)*, 39-51, 1998, Grande Bretagne.
- [17] Hans K. FAUSKE, " Revisiting DIERS two-phase methodology for reactive systems twenty years later", *American institute of chemical engineers (AIChE)*, vol 25, 11-15, 2006, États-Unis.
- [18] Luc VECHOT, " Sécurité des procédés : emballement de réaction, dimensionnement des événements de sécurité pour systèmes gassy ou hybrides non tempérés : outil, expériences et modèle", *thèse de doctorat, école Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne*, 14-15, 2006 France.
- [19] Wilfried Sturnin MINKO, " Emballlements thermiques de réactions : étude des méthodes de dimensionnement des événements de sécurité applicables aux systèmes hybrides non tempérés", *thèse de doctorat, école nationale supérieure des mines de Saint-Étienne*, 10, 2009, France.
- [20] Fauske H.K, " Properly size vents for nonreactive and reactive chemicals", *Chemical Engineering Progress*, 17-29, 2000.
- [21] Boddington - C. G. Feng - P. Gray, " Explosion thermique et théorie de son déclenchement par une lumière intense et constante", *royal society confederation of british industry lecture*, 265-266, Londres, Grande Bretagne.
- [22] A.A. Berlin - Y.V. Frolov - Y.G. Isaevich, " The contribution of the Semenov Institute of Chemical Physics to the Science of Combustion: A historical review. In *Chemical Rocket Propulsion*", *springer aerospace technology book series*, 1055–1068, 2017, Suisse.
- [23] Sara ABADA, " Compréhension et modélisation de l'emballement thermique de batteries Li-ion neuves et vieilles", *thèse de doctorat, école nationale supérieure des Mines de Saint-Étienne*, 31-36, 2016, France.
- [24] David BIDEAU, " Développement d'un modèle instationnaire pour l'étude de l'instabilité thermique de mélanges des solides pulvérulents – Application aux dépôts de poussières métalliques", *thèse de doctorat, école nationale supérieure des industries chimiques de Nancy*, 42-46, 2010, France.
- [25] Alexis VIGNES, " Evaluation de l'inflammabilité et de l'explosivité des nano poudres : une démarche essentielle pour la maîtrise des risques", *ces de doctorat, école nationale supérieure des industries chimiques de Nancy*, 38-39, 2008, France.
- [26] Emile ESPOSITO, " Combustion en pré mélange gazeux", *techniques de l'ingénieur, Réf BE 8315*, 1995, France.
- [27] Gygax, R., " Publications de la Commission des experts pour la sécurité dans l'industrie chimique en Suisse", *cahier N ° 8, 2ème édition, 1989, INRS, Cahiers de notes documentaires n°144 et 145 (1991)*, 371-661, Suisse.
- [28] Laurent.A., "Sécurité des Procédés Chimique, Connaissances de base et méthodes d'analyse de risques", *éditions TEC & DOC*, 2003, France.
- [29] Mohammed KEMIHA, " Bilans de matière et thermique en procédés", *thèse de doctorat, université A.MIRA-BEJAIA*, 45-49, 2014, Algérie.

- [30] Daniel FREDON, "Toute la PACES en fiches", édition Dunod, 14-17, 2019, France.
- [31] Philippe MARTY, "Cours de transferts thermiques conduction et rayonnement ", génie des procédés, 9-12, 2012-2013, France.
- [32] Francis STOESSEL, " Techniques d'analyse méthodes thermiques d'analyse", techniques-ingénieurs, Réf 42384, 3^{ème} édition, 3-44, 2018, France.
- [33] Eduard SERRA- Rosa NOMEN - Julia SEMPERE, " Température maximale atteignable par emballage de la réaction de synthèse dans les processus semi-batch", journal of loss prevention in the process industries, volume 10, 211-215, 1997, Angleterre.
- [34] Kamala Jyotsna G - Sindhanur SRIKANTH - Vinay RATNAPARKHI - Rakeshwar BANDICHHORA, "Reaction calorimetry as a tool for thermal risk assessment and improvement of safe scalable chemical processes", inorganic chemistry (indian journal), vol 12, 2017, Inde.
- [35] A-S VINCE, "Etat de l'art des méthodes expérimentales d'analyse de risque de l'emballage thermique", institut national de l'environnement industriel et des risques, 11-17, France, 2000.
- [36] Rafik EL HARABI, " Supervision des processus chimiques à base de modèles Bond graphs", thèse de doctorat, université Lille1, 195-157, 2011, France.
- [37] Yves JANNOT - Christian MOYENE, " Transfert thermiques cours et 55 exercices corrigés", édition Edi livre ,65-102, 2012, France.
- [38] Jean-Luc BATTAGLIA - Andrzej KUSIAK - Jean-Rodolphe PUIGGALI, " Introduction aux transferts thermiques cours et exercices corrigés", édition dunod, 22-92, 2010, France.
- [39] Jack FRAISSARD, " Cours de chimie-physique la thermodynamique et la cinétique chimique", édition Biomed, 1^{ère} édition, 103-125, 1983, France.
- [40] Rasmey TRY, " Etude expérimentale et modélisation dynamique d'un réacteur catalytique modulaire pour l'hydrogénation du CO₂ en méthane", thèse de doctorat, Claude Bernard Lyon 1, 103-122, 2018, France.
- [41] Ronald W. MISSEN - Charles A. MIMS - Bradley A. SAVILLE, " Introduction to chemical reaction engineering and kinetics", John Wiley & Sons incorporated, 4-553, 1999, États-Unis.
- [42] Jean-Pierre CORRIOU, " Thermodynamique et cinétique chimique, techniques de l'ingénieur, 2^{ème} édition, 34, 2004, France.
- [43] Sébastien LEVENEUR, " Intensification des procédés : Réactions multiples et systèmes polyphasiques Rôle du H₂O₂ dans la valorisation de la biomasse&CO₂", thèse pour habilitation à diriger des recherches, Université de Rouen, 87-89, 2015, France.
- [44] Michael E. BROWN, " Introduction to thermal analysis: techniques and applications", Kluwer academic publishers, 63-78, 2004, États-Unis.
- [45] P. J. HAINES, " Principles of thermal analysis and calorimetry", The Royal Society of Chemistry, 21-59, 2002, Grande Bretagne.
- [46] Paul GABBOTT, " Principles and applications of thermal analysis", Blackwell Publishing, 35-36, 2008, États-Unis.
- [47] Bernard GRANDJEAN, " Transfert de chaleur", éditions Technip, 17, 1976, France.



- [48] YUNUS A. CENGEL, " Heat transfer: A Practical Approach", WBC McGraw-Hill, 2^{ème} édition, 667-704, 2002, États-Unis.
- [49] P.P. DE - N. Roy CHOUDHURY - N.K. DUTTA, " Thermal analysis of rubbers and rubbery materials", iSmithers - a Smithers Group Company, 291-292, 2010, Grande Bretagne.
- [50] G. W. H. HOHNE - W. F. HEMMINGER - H.J. FLAMMERSHEIM, " Differential Scanning Calorimetry", édition Springer, 2^{ème} édition, 9-27, 2003, Allemagne.
- [51] V.S.Ramachandran - Ralph M. PAROLI - James J. BEAUDOIN - Ana H. DELGADO, " Thermoanalytical techniques introduction", William Andrew Inc, 12-13, 2002, États-Unis.
- [52] AIT BOUABDELLAH Imane - KHOBIZI Meriem, " Conception et optimisation du fonctionnement d'un réacteur ouvert du laboratoire ", thèse de Master, Univeriste de Bouira Akli Mouhand Oulhadj, 1-23, 2017, Algerie.
- [53] Mark.E.Davis – Robert.J.Davis, " Fundamentals of chemical reaction engineering ", édition ISBN, 1^{ème} édition, 64-283, 2003, États-Unis.
- [54] Morton.M.Denn, " Chemical Engineering " édition Cambridge University Press, 1^{ème} édition, 97-105, 2003, États-Unis.
- [55] Uzi.Mann, " Principles of chemical reactor analysis and design " édition Wiley , 2^{ème} édition, 104-340, 2009, New Jersey, États-Unis.
- [56] Ulrich Hauptmanns, " Process and plant safety ", édition springer, 71-84, 2015, Allemagne.
- [57] William.L.Luyben, " Chemical reactor design and control ", édition Wiley, 31-82, 2007, États-Unis.
- [58] Octave Levenspiel, " Chemical reaction engineering", édition Wiley, 3^{ème} édition, 83-85, 1999, États-Unis.
- [59] H.Scott.Fogler, " Elements of chemical reaction engineering ", édition PTR, 4^{ème} édition, 14-59, 2006, États-Unis.
- [60] Jean-Léon.HOUZELOT, " Calcul des réacteurs catalytiques: réacteurs chimiques", techniques de l'ingénieur, 2^{ème} édition, 52-53, décembre 2005, France.
- [61] George.W.Roberts, " Chemical reactions and chemical reactors", édition Wiley, 378-381,2009, États-Unis.
- [62] H.Scott.Fogler, " Elements of chemical reaction engineering", édition Prentice-Hall India, 3^{ème} édition, 200-205, 1999, Inde.
- [63] Wassila BENAÏSSA (2015), " Evaluation des études de dangers dans le secteur de la chimie fine ", Prévention des risques et lutte contre les pollutions, Vol 1, no 1, 3-33.
- [64] Jean-Louis GUSTIN, " Securite et gestions des risques : Management de la securite", techniques de l'ingénieur, 3^{ème} édition, vol 1-24, 103-113, octobre 2002, France.

- [65] Jean Marie Flaus, " Analyse des risques des systemes de production industriels et de services ", edition Lavoisier, 123-130, 2013, France.
- [66] B. DEBRAY - S.CHAUMETTE – S.DESCOURIERE – V.TROMMETER, 13/10/2006, " Methodes d'analyse des risques génères par une installation industrielle ", rapport d'étude, N° 46055, France, Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS), 37-52.
- [67] Jean Grenet – Bernard Legendre, "Méthode d'analyse des risques : analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) ", techniques de l'ingénieur, 3^{ème} édition, 9-37, octobre 2002, France.
- [68] Bennedjai Nouh – Douahi Oussama abd elghafour, " Analyse des risques industriels ", thèse de Master, univerviste Badji Mokhtar, 24-26, 2019, Algérie.
- [69] Mohamed Habib Mazouni, " Une Meilleure Approche du Management des Risques :De la Modélisation Ontologique du Processus Accidentel au Système Interactif d'Aide à la Décision ", thèse de Doctorat, université de Nancy, 51-52, 2008, France.
- [70] Yves MORTUREUX, "Méthode d'analyse des risques ", techniques de l'ingénieur, 3^{ème} édition, 2-25, décembre 2010, France.
- [71] Hans K. Fauske," The reactive system screening tool (RSST): An easy, inexpensive approach to the DIERS procedure ", edition Wiley, vol 17, 190-195, 1998, États-Unis.



ANNEXES

Annexe I : Le Dimensionnement De l'évent De Sécurité

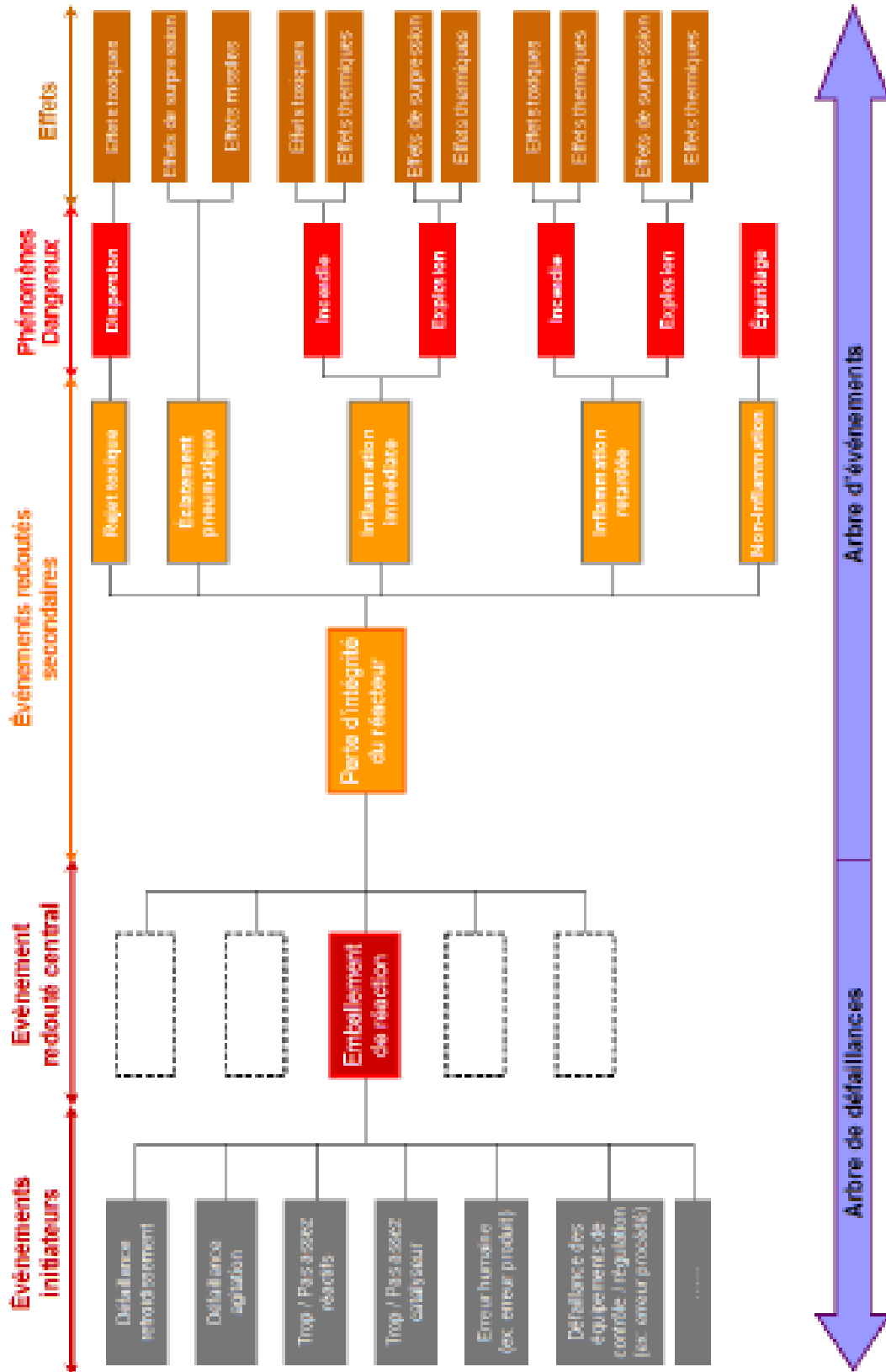
Annexe II : Nœud Papillon : Arbre Des Causes

Annexe III : Nœud Papillon : Mise En Place Des Barrières

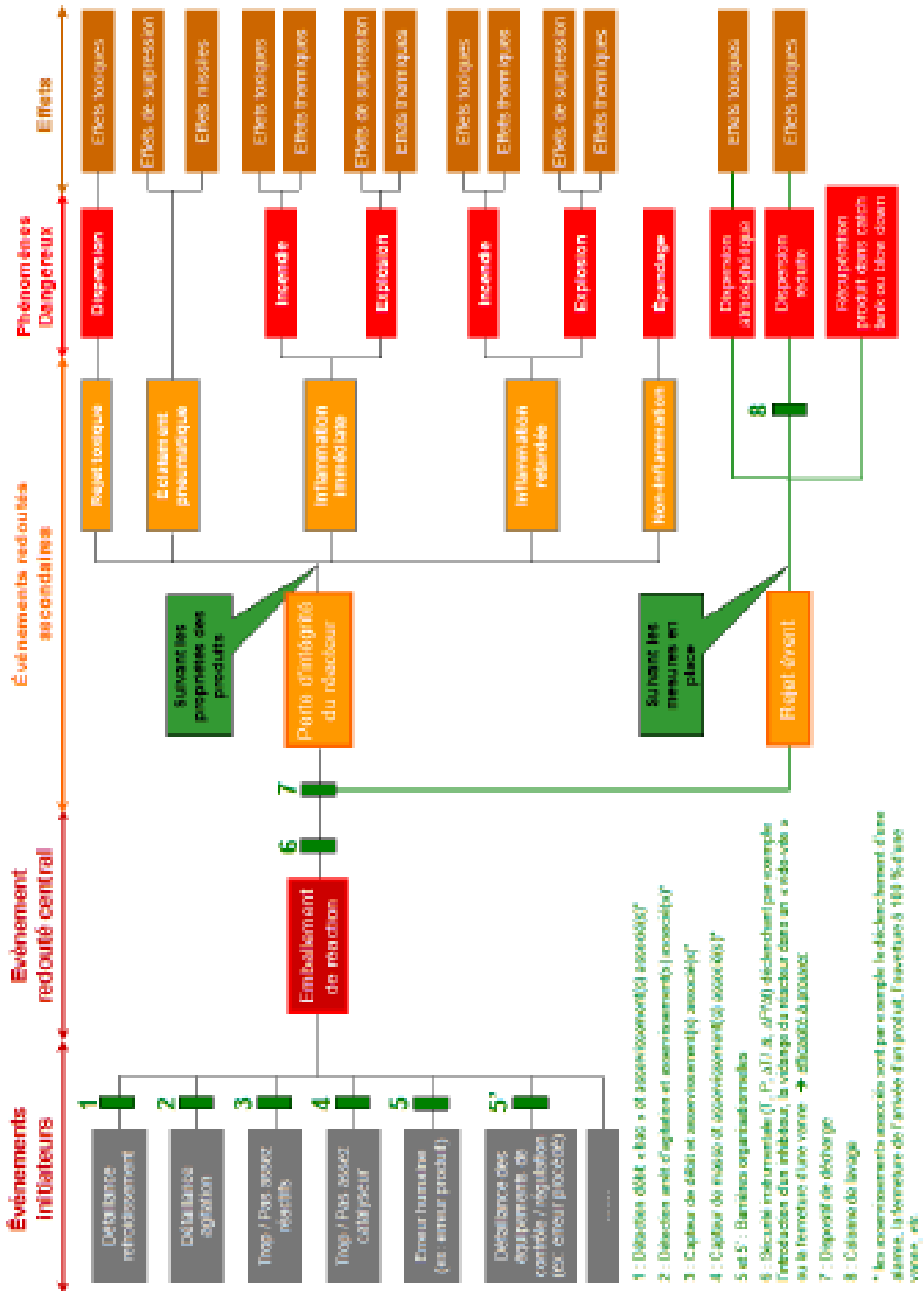
Annexe IV : Calcul Des Events Selon La Méthodologie DIERS Pour Les Systèmes Gassy

Nomenclature

Abréviation /symbole	Définition	unités	Ordre de grandeur
$(dT/dt)_m$	variation de température à la pression maximale	$K.s^{-1}$	0 - 100
$(dT/dt)_r$	variation de température à l'ouverture du dispositif	$K.s^{-1}$	0 - 100
A	surface d'événement réelle pour protéger une enceinte	m^2	0 - 0,5
A_0	surface d'événement théorique pour protéger une enceinte	m^2	0 - 0,5
c_p	chaleur massique à pression constante	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	0 - 10^5
c_v	chaleur massique à volume constant	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	0 - 10^5
G	débit massique par unité de surface réel	$kg.m^{-2}.s^{-1}$	$10^3 - 10^5$
G_{0c}	débit massique par unité de surface théorique en régime critique	$kg.m^{-2}.s^{-1}$	$10^3 - 10^5$
G_c	débit massique par unité de surface réel en régime critique	$kg.m^{-2}.s^{-1}$	$10^3 - 10^5$
G_c^*	débit massique par unité de surface théorique en régime critique adimensionnel	1	0 - 1,4
h_{lg}	enthalpie massique de vaporisation	$KJ.kg^{-1}$	$10^3 - 10^5$
m_R	masse de mélange réactionnel contenue dans le réacteur	kg	0 - 300
P	pression qui règne dans une enceinte ; pression de service	bar	1 - 5
P_0	pression de stagnation qui règne dans une enceinte ; pression de service	bar	1 - 5
$P_{max,rec}$	pression maximale admissible dans une enceinte	bar	1 - 10



Annexe 02 : Nœud Papillon : Arbre Des Causes



Annexe 03 : Nœud Papillon : Mise En Place Des Barrières

Système DCP 40 % dans le butyrate en simulation incendie.

Comparaison des aires d'évent :

Essai	Maquette Pmax (bara)	AV' (l/m)	DIERS diphasique homogène			DIERS monophasique gaz				
			Cellule ouverte			Cellule ouverte				
			P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar	Cellule fermée	P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar	Cellule fermée
C2	38,3	1,31E-03	3,08E-03	1,45E-02	2,09E-02	3,41E-03	5,56E-04	2,61E-03	3,70E-03	6,03E-04
C1	34,4	7,86E-04	3,62E-03	1,70E-02	2,46E-02	4,00E-03	6,19E-04	2,90E-03	4,12E-03	6,71E-04
C4	18,0	2,16E-03	9,59E-03	4,50E-02	6,51E-02	1,06E-02	1,18E-03	5,56E-03	7,89E-03	1,28E-03
C3	15,7	2,30E-03	1,17E-02	5,50E-02	7,96E-02	1,30E-02	1,35E-03	6,36E-03	9,02E-03	1,47E-03
C5	15,2	3,00E-03	1,24E-02	5,80E-02	8,39E-02	1,37E-02	1,40E-03	6,58E-03	9,34E-03	1,52E-03
Estimation	4,5		7,66E-02	3,59E-01	5,20E-01	8,46E-02	4,73E-03	2,22E-02	3,15E-02	5,13E-03

Evaluation des facteurs de surdimensionnement :

Essai	Maquette Pmax (bara)	AV' (l/m)	DIERS diphasique homogène			DIERS monophasique gaz				
			Cellule ouverte			Cellule ouverte				
			P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar	Cellule fermée	P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar	Cellule fermée
C2	38,3	1,31E-03	2,4	11,0	16,0	2,6	0,4	2,0	2,8	0,5
C1	34,4	7,86E-04	4,6	21,6	31,3	5,1	0,8	3,7	5,2	0,9
C4	18,0	2,16E-03	4,4	20,8	30,2	4,9	0,5	2,6	3,7	0,6
C3	15,7	2,30E-03	5,1	23,9	34,6	5,6	0,6	2,8	3,9	0,6
C5	15,2	3,00E-03	4,1	19,3	28,0	4,6	0,5	2,2	3,1	0,5