



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

**«Etat de l'Art des Méthodes
Expérimentales d'Analyse de Risque
de l'Emballage Thermique»**

**DRA-005 – Création d'un pôle de
compétences sur l'évaluation de la sécurité
des procédés chimiques**

Rapport final

A-S VINCE

Direction des Risques Accidentels

Juin 2000

«Etat de l'Art des Méthodes Expérimentales d'Analyse de Risque de l'Emballage Thermique»

A-S VINCE

Ce document comporte 93 pages (hors couverture).

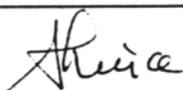
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	A.-S.VINCE	B. GIOVANNINI	D. GASTON
Qualité	Ingénieur au Département des Risques Accidentels	Ingénieur au Département des Risques Accidentels	Directeur Adjoint à la Direction des Risques Accidentels
Visa			

TABLE DES MATIERES

1.1	Généralités sur l’emballage thermique	7
1.1.1.1	Qu’est ce que l’emballage thermique ?	7
1.1.1.2	Les installations concernées par l’emballage de réaction	7
1.1.1.3	Quelques causes du phénomène	7
1.1.1.3.1	La réaction en elle-même	7
1.1.1.3.2	Produits instables	8
1.1.1.3.3	Les déviations de la réaction	8
1.2	Paramètres importants pour la caractérisation d’une réaction	8
1.2.1	Paramètres thermodynamiques.....	8
1.2.1.1	Enthalpie de Réaction et de Décomposition : $\Delta H_r - \Delta H_{\text{déc}}$.	8
1.2.1.2	Cp : Chaleur spécifique	9
1.2.1.3	Montée en température : $\Delta T_{\text{ad sys}} - \Delta T_{\text{ad}}$	9
1.2.1.4	MTSR – Température maximale de la réaction de synthèse	10
1.2.1.5	Bilans thermiques et de matières	10
1.2.1.5.1	Production de chaleur par une réaction.....	11
1.2.1.5.2	Elimination de chaleur par le système de refroidissement	11
1.2.1.5.3	Accumulation de chaleur par le milieu réactionnel.....	11
1.2.1.5.4	Bilan thermique global.....	12
1.2.2	Paramètres cinétiques.....	12
1.2.2.1	Vitesse de réaction - Ordre de la réaction	12
1.2.2.2	TMR : Temps Disponible jusqu’à la vitesse maximale	13
1.2.2.3	Phénomènes auto catalytiques	13
1.3	Paramètres importants pour la sécurité dépendant des équipements utilisés.....	14
1.3.1	Facteur ϕ	14
1.3.2	Choix des cellules	14
1.3.3	Température Onset	15
1.3.4	Coefficient U.....	15
1.4	Modes de fonctionnement	16
1.4.1	Type de mesure	16
1.4.1.1	Flux thermique	16
1.4.1.2	Compensation de puissance	16
1.4.2	Modes d’analyse thermique	17
1.4.2.1	Mode isotherme	17
1.4.2.2	Mode adiabatique	17
1.4.2.3	Mode pseudo-adiabatique	17
1.4.2.4	Mode isopéribolique	17
1.5	Conclusion	17
2	REVUE GENERALE DES METHODES D’ACQUISITION DES PARAMETRES IMPORTANTS POUR LA SECURITE DES REACTIONS	18
2.1	Analyse thermique de balayage.....	18
2.1.1	Présentation.....	18
2.1.2	Paramètres obtenus.....	18
2.1.3	Méthodes d’analyse thermique par balayage	19
2.1.3.1	ATD – Analyse Thermique Différentielle	19
2.1.3.2	DSC – Differential Scanning Calorimetry	19
2.1.3.3	TSU - Thermal Screening Unit	20
2.1.3.4	IET – Insulated Exotherm Test	20
2.1.3.5	10 g Test Tube ou Test du Tube Scellé	21
2.1.3.6	SIKAREX	21

2.2	Caractérisation des réactions de synthèses prévues	22
2.2.1	Principe	22
2.2.2	Paramètres obtenus.....	22
2.2.3	Réacteurs calorimétriques	22
2.2.3.1	RC1	22
	SIMULAR 23	
2.2.3.3	DRC – Calorimètre de Réaction Différentiel	23
2.3	CARACTERISATION DES REACTIONS DE DECOMPOSITION	24
2.3.1	Principe	24
2.3.2	Paramètres obtenus.....	24
2.3.3	Méthodes calorimétriques	24
2.3.3.1	Calorimétrie pseudo-adiabatique	24
2.3.3.1.1	Principe	24
2.3.3.1.2	PHI TEC.....	25
2.3.3.1.3	ARC : Accelerating Rate Calorimeter.....	25
2.3.3.1.4	Vase DEWAR.....	26
2.3.3.2	Calorimétrie Isotherme	27
2.3.3.2.1	Principe	27
2.3.3.2.2	C. 80.....	27
2.3.3.3	Calorimétrie Isopéribolique	27
2.3.3.3.1	Principe	27
2.3.3.3.2	Mini-autoclave	28
2.3.3.3.3	Autoclave	28
2.4	Outils dédiés spécifiquement à l’obtention des paramètres nécessaires au dimensionnement d’événets	29
2.4.1	Principe	29
2.4.2	Paramètres obtenus.....	29
2.4.3	Appareils	30
2.4.3.1	Reactive System Screening Tool – RSST	30
2.4.3.2	VSP – Vent Sizing Package	30
2.4.3.3	DPT – Decomposition Pressure Test	31
3	ANALYSE THERMIQUE PAR BALAYAGE.....	32
3.1	Méthodes usuelles	32
3.1.1	ATD	32
3.1.1.1	Théorie	32
3.1.1.2	Matériel	32
3.1.1.3	Interprétation des résultats	33
3.1.1.3.1	Mesures en progression de température	33
3.1.1.3.1.1	Thermogramme	33
3.1.1.3.1.2	Exploitation des courbes	33
3.1.1.3.1.3	Calculs.....	34
3.1.1.3.1.4	Conclusion	35
3.1.1.3.2	Mesures en mode isotherme	35
3.1.1.3.2.1	Thermogramme	36
3.1.1.3.2.2	Conclusion	36
3.1.1.4	Limites de la méthode	36
3.1.1.4.1	Limites propres à l’ATD	36
3.1.1.4.2	Limites de la méthode d’analyse thermique par balayage.....	36
3.1.2	DSC.....	37
3.1.2.1	Théorie	37
3.1.2.1.1	DSC à flux de chaleur	37
3.1.2.1.2	DSC à pouvoir de compensation.....	38
3.1.2.2	Matériel	38
3.1.2.3	Interprétation des résultats	39
3.1.2.3.1	Exploitation des courbes	39

3.1.2.3.2	Calculs.....	39
3.1.2.3.3	Limites de la méthode	39
3.2	Autres Méthodes	41
3.2.1	TS ^u – Thermal Screening Unit	41
3.2.1.1	Théorie	41
3.2.1.2	Schéma de principe	41
3.2.1.3	Interprétation des résultats	41
3.2.2	IET – Insulated Exotherm Test	42
3.2.2.1	Théorie	42
3.2.2.2	Schéma de principe	42
3.2.2.3	Interprétation des résultats	42
3.2.2.3.1	Exploitation des courbes	42
3.2.2.3.2	Calculs.....	42
3.2.2.4	Limite de la méthode	43
3.2.3	Test du tube scellé - 10 g Tube Test	44
3.2.3.1	Théorie	44
3.2.3.2	Schéma de principe	44
3.2.3.3	Interprétation des résultats	44
3.2.3.3.1	Exploitation des courbes	44
3.2.3.3.2	Calculs.....	44
3.2.4	SIKAREX	46
3.2.4.1	Théorie	46
3.2.4.2	Schéma de principe	46
3.2.4.3	Interprétation des résultats	46
4	ETUDE CALORIMETRIQUE DES REACTIONS.....	48
4.1	Etude des réactions de synthèse prévues	48
4.1.1	RC1	48
4.1.1.1	Principe	48
4.1.1.2	Schéma de principe	49
4.1.1.3	Déroulement d'une analyse sous un RC1	50
4.1.1.3.1	Flux de chaleur mesuré	50
4.1.1.3.2	La chaleur libérée.....	50
4.1.1.3.3	Bilan massique	50
4.1.1.3.4	Bilan de chaleur	51
4.1.1.3.5	Calcul de la chaleur de réaction : Q_R	51
4.1.1.3.6	Le coefficient global d'échange : U	52
4.1.1.3.7	Capacité calorifique de la masse réactionnelle C_{pR}	53
4.1.1.3.8	La température adiabatique : ΔT_{ad}	54
4.1.1.3.9	Exploitation des courbes	54
4.1.1.4	Limites de la méthode	55
4.1.2	Simular	56
4.1.2.1	Théorie	56
4.1.2.2	Schéma de principe	56
4.1.2.3	Interprétation des résultats – Exploitation des courbes	56
4.1.2.3.1	Mode flux de chaleur	56
4.1.2.3.2	Mode compensation de puissance.....	56
4.1.2.3.3	Comparaison des deux modes.....	57
4.1.2.4	Limites de la méthode	57
4.1.3	DRC	58
4.1.3.1	Théorie - Principe	58
4.1.3.2	Paramètres obtenus	58
4.1.3.3	Schéma de principe	58
4.1.3.4	Manipulation - Interprétation des résultats	59
4.1.3.4.1	Déroulement de l'expérience	59

4.1.3.4.2	Exploitation des résultats	59
4.1.3.4.2.1	Calibration par Effet Joule	60
4.1.3.4.2.2	Détermination du Cp du mélange.....	60
4.1.3.4.2.3	Détermination du Qdos – Puissance Thermique résultant de la différence de température entre l'alimentation et le milieu réactionnel.....	61
4.1.3.4.2.4	Détermination de ΔH.....	61
4.1.3.5	Limite de la méthode	61
4.1.3.5.1	Caractéristiques	61
4.1.3.5.2	Applications	62
4.2	Etude des Réactions de Décomposition.....	63
4.2.1	Calorimétrie pseudo-adiabatique.....	63
4.2.1.1	Phi-Tec	63
4.2.1.1.1	Principe – Théorie.....	64
4.2.1.1.2	Schéma de principe	64
4.2.1.1.3	Interprétation des résultats	64
4.2.1.1.3.1	Courbes expérimentales	64
4.2.1.1.3.2	Acquisition de données	66
4.2.1.1.4	Limite de la méthode.....	66
4.2.1.2	VASE DEWAR fermé	67
4.2.1.2.1	Théorie	67
4.2.1.2.2	Schéma de principe – Description de l'appareil.....	67
4.2.1.2.3	Interprétation des résultats	68
4.2.1.2.3.1	Aspect thermodynamique.....	68
4.2.1.2.3.2	Aspects cinétiques.....	68
4.2.1.2.4	Limite de la méthode.....	69
4.2.1.3	ARC	70
4.2.1.3.1	Principe	70
4.2.1.3.2	Schéma de l'appareil.....	70
4.2.1.3.3	Interprétation des résultats	70
4.2.1.3.3.1	Exploitation des courbes	70
4.2.1.3.3.2	Théorie de l'ARC.....	71
4.2.1.3.3.3	Application de l'ARC à l'étude du risque d'explosion	71
4.2.1.3.4	Limite de la méthode.....	72
4.2.1.4	Calorimétrie isotherme - C 80	73
4.2.1.4.1	Principe – Théorie.....	73
4.2.1.4.1.1	Le fonctionnement en flux-mètre sensible	73
4.2.1.4.1.2	Fonctionnement en thermomanométrie.....	73
4.2.1.4.1.3	Calorimétrie de réaction.....	73
4.2.1.4.1.4	Analyse calorimétrique différentielle.....	74
4.2.1.4.2	Schéma de principe	74
4.2.1.4.3	Interprétation des résultats	74
4.2.1.4.3.1	Décomposition du Borohydrure de sodium	74
4.2.1.4.3.2	Polymérisation du polyuréthane.....	74
4.2.1.4.4	Limites de la méthode	75
4.2.2	Calorimétrie isopéribolique - Mini Autoclave - Autoclave.....	76
4.2.2.1	Principe – Théorie	76
4.2.2.2	Schéma de principe	76
4.2.2.3	Interprétation des résultats	76
4.2.2.3.1	Exploitation des courbes	76
4.2.2.4	Limite de la méthode	77
5	OUTILS SPÉCIFIQUES POUR L'OBTENTION DES PARAMÈTRES DE DIMENSIONNEMENT D'ÉVÈNEMENTS	78
5.1	DPT – Decomposition Pressure Test.....	78
5.1.1	Théorie	78
5.1.1.1	Schéma de principe	78

5.1.1.2	Interprétation des résultats	78
5.1.1.2.1	Principe	78
5.1.1.2.2	Application au cas de la décomposition du tertio-butyl de peroxybenzoate	79
5.1.1.3	Limite de la méthode	80
5.2	RSST Reactive System Screening Tool – ARSST Advanced Reactive System Screening Tool.....	81
5.2.1	Principe – Théorie	81
5.2.2	Matériel	81
5.2.3	Caractérisation des systèmes et dimensionnement des événements	82
5.3	VSP – Vent Sizing Package.....	83
5.3.1	Principe – Théorie	83
5.3.2	Schéma de principe	84
5.3.3	Revue des différents modes de fonctionnement.....	84
5.3.3.1	Fonctionnement en cellule fermée	84
5.3.3.2	Fonctionnement en cellule ouverte	85
5.3.3.3	Test en cellule ouverte avec événement plongeant	86
6	SYNTHESE COMPARATIVE DES METHODES PAR DOMAINE D'APPLICATION.....	87
6.1	Méthode d'analyse thermique par balayage	87
6.2	Etude calorimétrique des réactions.....	87
6.3	Outils spécifiques pour l'obtention des paramètres de dimensionnement d'événements	88
	BIBLIOGRAPHIE	89

THEORIE

1.1 GENERALITES SUR L'EMBALLEMENT THERMIQUE

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. Les accidents toxiques de KINGS LYNN, SEVESO et OPPAU illustrent le danger potentiel des réactions chimiques.

1.1.1.1 Qu'est ce que l'emballement thermique ?

L'emballement thermique correspond à la perte du contrôle de la température d'une installation contenant une substance chimique ou un milieu réactionnel. Cette évolution de la température est due à la présence de phénomènes exothermiques, transformations chimiques ou physiques dont la puissance calorifique n'est pas ou plus éliminée par un système de refroidissement.

En d'autres termes, un emballement est toujours le résultat d'une élimination de chaleur insuffisante comparée à la production de chaleur.

Le bilan thermique d'un réacteur apparaît être l'élément important dans l'évaluation du risque inhérent à une réaction.

1.1.1.2 Les installations concernées par l'emballement de réaction

Toutes les enceintes contenant des substances chimiques pures ou en mélange peuvent être le siège d'un emballement 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 transports : citernes, fûts, sacs, conduites, vannes, pompes....

1.1.1.3 Quelques causes du phénomène

De nombreux facteurs interviennent dans l'emballement de réaction dont la nature de la réaction, la nature des produits mis en jeu et les déviations possibles du système réactionnel.

1.1.1.3.1 La réaction en elle-même

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 :

- Nitrations organiques,
- Sulphonations,
- Polymérisations,
- Oxydations,
- Hydrogénations,
- Halogénations,
- Péroxydations,
- Epoxydations,
- Ethoxylation...

1.1.1.3.2 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.....

1.1.1.3.3 Les déviations de la réaction

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

Ces déviations sont plus amplement détaillées dans le document [8] édité par l'INERIS.

1.2 PARAMETRES IMPORTANTS POUR LA CARACTERISATION D'UNE REACTION

1.2.1 Paramètres thermodynamiques

1.2.1.1 Enthalpie de Réaction et de Décomposition : $\Delta H_r - \Delta H_{dec}$.

L'enthalpie de réaction ΔH_r et l'enthalpie de décomposition ΔH_{dec} encore appelée chaleur de réaction et chaleur de décomposition correspondent à la transformation du système à pression constante.

L'enthalpie, sous pression constante, s'exprime selon la relation suivante :

$$\Delta H = Q_p$$

Avec $Q_p = \Delta E + P\Delta V = \Delta(E+PV)$

$$\Delta E = (E_{final} - E_{initial}) = Q_p - P\Delta V$$

E_{final} : Energie à la fin de la réaction

$E_{initial}$: Energie au début de la réaction

Q_p : Chaleur de la réaction

P : Pression

V : Volume

L'enthalpie ΔH d'une réaction normale ou de décomposition correspond à la chaleur dégagée par la transformation opérée lors de la réaction.

L'enthalpie est un paramètre important en ce sens qu'il conditionne la valeur de la production de chaleur Q_{rx} ainsi que celle de la montée en température adiabatique ΔT_{ad} .

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

$$r = Ae^{-E_a/RT}f(X)$$

Avec

Et :	A	facteur préexponentiel 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
	Q_{rx}	puissance thermique de la réaction [W]
	V	Volume [m ³]
	ΔH_r	enthalpie de réaction [J/mol]

$$\Delta T_{ad} = \Delta H/C_p$$

Avec : C_p capacité calorifique [J/(mol.K)]

L'enthalpie de réaction est un paramètre permettant de savoir si la réaction est endothermique $\Delta H_r > 0$ ou exothermique $\Delta H_r < 0$. Les réactions exothermiques peuvent provoquer des échauffements notables lorsqu'elles se produisent en milieu concentré dans un réacteur ou dans une canalisation.

1.2.1.2 C_p : Chaleur spécifique

La chaleur spécifique indique quelle est la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter de 1 K la température de 1 g (ou de 1 mole) de matière. Son symbole est c_p ou C_p pour la grandeur molaire, l'indice p désignant « à pression constante ».

Les unités SI de la chaleur spécifique sont $J g^{-1} K^{-1}$ (ou J/g K) ou $J mol^{-1} K^{-1}$ (ou J/mol K).

La chaleur spécifique n'est normalement pas mesurée pendant des transitions physiques du premier ordre car elle peut alors être infinie.

Les chaleurs spécifiques de substances solides et liquides prennent des valeurs entre 0,1 et 5 $J g^{-1} K^{-1}$. La chaleur spécifique de la majorité des substances augmente avec la température ; elle est donc souvent mesurée sur une large plage de température.

Quelques valeurs : Eau : $C_p = 1,0 \text{ cal/mol.K}$

Produits organiques : $C_p = 0,5 \text{ cal/mol.K}$

Acide sulfurique : $C_p = 0,3 \text{ cal/mol.K}$

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

1.2.1.3 Montée en température : $\Delta T_{ad,sys} - \Delta T_{ad}$

La valeur de la montée en température maximale 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, on parle alors de montée en température adiabatique.

La montée en température adiabatique peut être calculée facilement en divisant l'énergie de réaction par la capacité calorifique selon la relation suivante :

$$\Delta T_{ad} = Q_R / C_p$$

Avec : ΔT_{ad} : montée adiabatique [K]

Q_R : énergie de réaction [kJ/kg]

C_p : capacité calorifique [kJ/(kg.K)]

La valeur de la montée adiabatique de la température n'est pas seulement importante pour la détermination des niveaux de température mais permet également d'évaluer la dynamique d'un emballement. Comme règle générale, on retiendra qu'un emballement est d'autant plus rapide que les énergies mises en jeu sont importantes, on parlera alors d'une explosion thermique. Pour des valeurs faibles de l'énergie de réaction, montée adiabatique inférieure à 100 K, la montée en température sera plus lente pour une même valeur de l'énergie d'activation et une même puissance thermique à la température initiale.

1.2.1.4 MTSR – Température maximale de la réaction de synthèse

La prédiction du bon déroulement d'une réaction nécessite de connaître les conséquences de la perte de contrôle de la réaction souhaitée. Si cette perte de contrôle déclenche une réaction de décomposition non désirée dans le réacteur, il est important d'estimer la température maximale que la réaction de synthèse peut atteindre sous conditions adiabatiques ou MTSR (Maximum Temperature Synthesis Reaction).

La température du procédé et le degré d'accumulation des réactifs pouvant varier au cours de la réaction, la température pouvant être atteinte en cas de panne de refroidissement, $T(cf)$, dépend de la conduite de la réaction. La température $T(cf)$ varie parallèlement en fonction du temps.

Afin de prédire le comportement du réacteur lors d'une panne de refroidissement, il faut connaître l'instant auquel une panne de refroidissement conduirait à la température la plus élevée.

Le concept de la MTSR correspond au maximum de la température atteinte en cas de panne de refroidissement $T(cf)$, soit :

$$MTSR = [T(cf)]_{max}$$

Lorsque les températures de travail sont inférieures à la température ambiante, la température maximale de la réaction de synthèse, MTSR, sera prise égale à la température ambiante, même si la montée en température adiabatique n'est pas suffisante pour atteindre celle-ci.

1.2.1.5 Bilans thermiques et de matières

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.

1.2.1.5.1 Production de chaleur par une réaction

La production de chaleur par une réaction est donnée selon la relation suivante :

$$dQ/dt = q_{RX} = r \cdot V \cdot (-\Delta H_r)$$

Avec : q_{RX} puissance thermique de la réaction [W]
 ΔH_r enthalpie de 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 :

$$r = A e^{-E_a/RT} f(x)$$

Avec : A facteur préexponentiel 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 croît donc de manière exponentielle avec la température.

1.2.1.5.2 Elimination de chaleur par le système de refroidissement

L'élimination de la chaleur par le système de refroidissement suit la loi suivante :

$$dQ/dt = q_{EX} = UA(T - T_c)$$

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]

L'élimination de chaleur est proportionnelle à la différence de température entre la double enveloppe et le milieu réactionnel.

Lorsque la puissance du système de refroidissement est inférieure à celle de la réaction, la température augmente. Cette augmentation de la température provoque une accélération de la réaction, qui à son tour, augmente la puissance thermique de la réaction. Comme cette dernière augmente exponentiellement avec la température, alors que la puissance de refroidissement n'augmente que linéairement, la capacité de refroidissement reste insuffisante et la température augmente... C'est l'emballement de la réaction ou l'explosion thermique.

1.2.1.5.3 Accumulation de chaleur par le milieu réactionnel

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

$$dQ/dt = q_{AC} = m C_p dT_R/dt$$

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 se traduit comme étant la variation du « contenu énergétique » d'une masse réactionnelle en raison des variations de la température.

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.

1.2.1.5.4 Bilan thermique global

Le bilan global peut s'écrire sous la forme :

$$q_{AC} = q_{RX} + q_{EX} + q_{AD} + q_{AG} + q_{Loss}$$

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

Dans la plupart des cas, on se contentera des deux premiers termes du membre de droite de l'équation précédente soit :

$$q_{AC} = q_{RX} + q_{EX} = m C_p dT_R/dt = A e^{-E_a/RT} f(x) V (-\Delta H_r) - U A (T - T_c)$$

Le contrôle de la température consistera à éviter une accumulation trop importante de chaleur par le milieu.

Le bilan thermique est équilibré lorsque la puissance thermique de la réaction est égale à la puissance éliminée. Ceci est le cas aux intersections des deux courbes dans le diagramme de SEMENOV [9]. L'intersection aux basses températures correspond à un état d'équilibre stable. En effet, 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. Le système retrouve son état d'équilibre stable. Inversement pour une déviation vers les températures plus basses, c'est la production de chaleur qui domine et qui tend à ramener la température plus basse, 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.

1.2.2 Paramètres cinétiques

1.2.2.1 Vitesse de réaction - Ordre de la réaction

La vitesse de réaction est une fonction d'état qui s'exprime en fonction de la composition du milieu réactionnel et des variables d'état physiques telles que la température et la pression.

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.

La vitesse de réaction est fonction de la température et de la concentration des réactifs.

$$-r_A = -dC_A/dt = K C_A$$

Avec : $-r_A$ vitesse de la réaction

C_A : concentration en réactif A

K terme de dépendance avec la température selon la relation suivante :

$$K = K_0 \exp (- E_a/RT)$$

Avec :

K ₀	Facteur préexponentiel
E _a	Energie d'activation [J/mol]
R	Constante des gaz parfaits [8,314 J/(mol.K)]
T	Température [K]

1.2.2.2 TMR : Temps Disponible jusqu'à la vitesse maximale

Le temps d'induction de l'explosion thermique est calculé soit à l'aide de la cinétique et de l'enthalpie de la réaction de décomposition ou estimé à partir de l'énergie d'activation et de la puissance de ces réactions à une température donnée et de la chaleur spécifique du milieu. La valeur du TMR_{ad} peut être estimée par la formule suivante :

$$TMR_{ad} = \frac{C_p \cdot R \cdot T_D^2}{q_0 \cdot E_a}$$

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'emballlement	[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.

1.2.2.3 Phénomènes auto catalytiques

L'identification des réactions auto-accélérées ou auto-catalytiques demeure très importante lors de l'évaluation des risques thermiques. Les réactions suivent souvent une loi cinétique d'ordre n, sous des conditions isothermes. La puissance thermique diminue de manière monotone en fonction du temps. Certains types de réactions, comme par exemple certaines polymérisations ou décompositions, ont un comportement différent. La réaction s'accélère, même sous des conditions isothermes. De ce fait, on observe d'abord une augmentation de la puissance thermique en fonction du temps, puis après le passage par un maximum, la puissance diminue à nouveau. Une expérience DSC isotherme permet de révéler immédiatement la nature de la réaction.

Sous conditions adiabatiques, ces deux types de réactions donnent des courbes de température totalement différentes avec des réactions d'ordre n, la montée en température commence immédiatement après la panne de refroidissement, alors qu'avec des réactions auto-accélérées, la température reste stable sur une période qui peut être assez longue, puis augmente brutalement, rendant difficile l'utilisation d'une alarme de température.

Lors de l'évaluation de la sécurité thermique des procédés, la connaissance des réactions auto-accélérées est donc très importante pour deux raisons :

- L'effet catalytique peut être renforcé par les impuretés ou par l'influence des matériaux de construction de l'appareillage. C'est pourquoi les expériences de Screening de DSC sont indispensables avant le calcul de la TMR_{ad} de la réaction de décomposition. L'hypothèse d'une cinétique d'ordre zéro est très prudente et apporte une marge de sécurité bienvenue.

- 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-accélérées, la montée en température est toujours découverte tellement tard que celle-ci est très brusque et abrupte et à ce stade plus aucune mesure ne peut être prise.

1.3 PARAMETRES IMPORTANTS POUR LA SECURITE DEPENDANT DES EQUIPEMENTS UTILISES

1.3.1 Facteur ϕ

La température minimum à laquelle une réaction de décomposition se déclenche n'est pas une valeur absolue. Cette dernière est liée à la quantité de chaleur perdue par le système mais aussi très sensiblement en fonction 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 $0,2 \text{ W kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ alors que la valeur retenue pour un réacteur de 20 m^3 est comprise entre $0,04$ et $0,08 \text{ W kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Pour avoir une perte de chaleur qui soit du même ordre à l'échelle laboratoire et à l'échelle industrielle, l'emploi d'un matériel adapté est important.

Deux facteurs sont importants pour ces mesures : la perte de chaleur provenant de l'échantillon vers l'environnement (extérieur) et la perte de chaleur de l'échantillon vers la cellule de test.

La perte de chaleur de l'échantillon vers l'extérieur peut être réduite par l'utilisation d'un calorimètre adiabatique. Dans ce cas, l'échantillon est placé dans un four dont la température est contrôlée de telle manière qu'elle soit la même dans l'échantillon. Ceci permet de considérer que la perte de chaleur mesurée pour l'échantillon est celle que l'on mesurerait à plus grande échelle.

La perte de chaleur de l'échantillon vers la cellule de test (paroi) est toute aussi importante. Ce phénomène est caractérisé par le facteur Φ , ϕ , selon :

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

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.

1.3.2 Choix des cellules

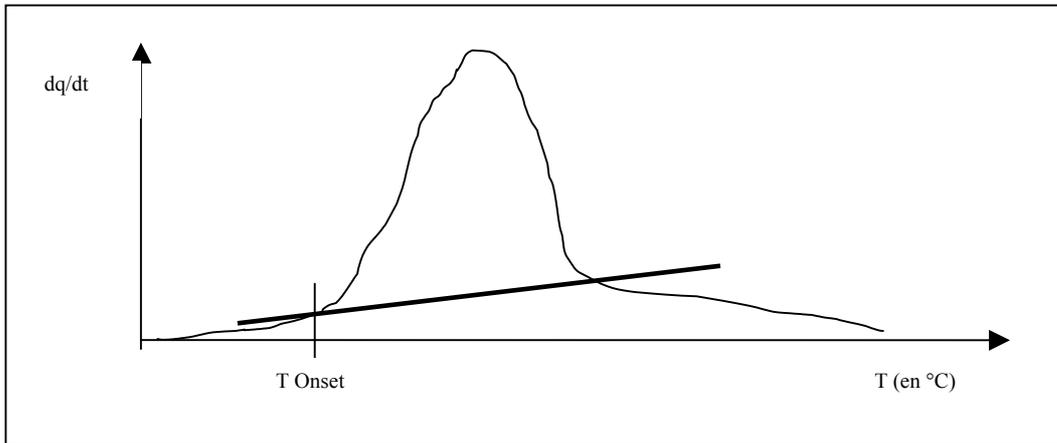
Pour la majorité des appareils d'analyse qui sont cités dans ce document, leur mode de fonctionnement requiert l'utilisation d'une ou plusieurs cellules, l'une renfermant le produit et l'autre un produit de référence.

La nature de la cellule employée variera en fonction des conditions sous lesquelles l'analyse est menée. Les essais sous pression sont réalisés avec des cellules aux parois épaisses dont le facteur ϕ est estimé proche de 2 alors que dans le cas des cellules utilisées sous des conditions normales, les parois sont relativement fines. Le facteur ϕ de ce type de cellule est très proche de 1.

Le choix de la cellule portera également sur le volume de produit qu'elle peut contenir, la nature du matériau la constituant afin de réduire les possibles interactions ou pollution entre le produit et le matériau.

1.3.3 Température Onset

La température “ ONSET ” est la température supposée être la température à laquelle une réaction exothermique d’un produit débute. La valeur relevée n’est pas une valeur exacte. Il s’agit d’une approximation à partir d’un graphe. La température “ ONSET ” correspond à l’abscisse du premier point du pic exothermique enregistré sur le graphe $dq/dt = f(T)$.



La température “ ONSET ” ne représente pas une valeur fiable à partir de laquelle on pourrait déterminer une température “ sûre ” en déduisant, par exemple, une marge de sécurité de 50°C de la température de début du pic. Cette hypothèse reviendrait à admettre que 50°C en dessous de cette température, il ne se produit plus aucune réaction. Cette simplification ne doit pas être retenue dans la mesure où :

- Les températures déterminées en balayage de température dépendent fortement des conditions expérimentales, en particulier de la vitesse de balayage, de la sensibilité de l’appareil et de la masse de l’échantillon,
- Il n’existe pas de température “ ONSET ” ou température de début de réaction bien définie. Une réaction sera, suivant la loi d’Arrhenius, tout simplement plus lente à basse température et plus rapide à haute température.

La probabilité d’occurrence d’une réaction de décomposition peut être évaluée en prenant en compte la cinétique de réaction. Le concept développé est celui du temps à l’explosion ou TMRad, Time to Maximum Rate sous conditions adiabatiques.

La valeur obtenue dépend de la sensibilité de la technique utilisée et de ce fait ne constitue pas une garantie pour la sécurité, notamment lorsque l’on est en présence de phénomènes rapides ou fortement exothermiques.

Cette valeur est cependant utile en tant que repère, afin par exemple, de la comparer à la température des fluides de chauffage utilisés.

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.

1.3.4 Coefficient U

Le coefficient de transfert de chaleur U est un facteur important dans la mesure où il conditionne la puissance de refroidissement du milieu réactionnel et par conséquent le bilan thermique global du système.

En effet, ce terme apparaît dans la relation suivante :

$$q_{EX} = UA(T-T_c)$$

Dans un réacteur fonctionnant dans ces conditions opératoires normales, l'échange de chaleur se fait suivant le mécanisme de la convection forcée. Le mélange est mis en mouvement par l'agitateur, alors que le fluide caloporteur circule dans le système d'échange propulsé par une pompe. Au voisinage de la paroi, par suite du phénomène d'accommodation, se trouve une couche de fluide pratiquement immobile, rendant difficile le transfert de chaleur et opposant donc une résistance au transfert de chaleur. Ce phénomène qui a lieu de chaque côté de la paroi, est connu sous le nom de théorie des deux films. Celle-ci permet d'exprimer la résistance globale au transfert de chaleur par la somme de trois résistances provenant de la contribution du film interne, de la paroi et du film externe (côté caloporteur).

$$1/U = 1/h_R + d/\lambda + 1/h_C = 1/h_R + 1/\varphi$$

Avec : U : coefficient de transfert global [W/(m².K)]

h_R : coefficient de transfert du film interne [W/(m².K)]

h_C : coefficient de transfert du film externe [W/(m².K)]

φ : coefficient de transfert de l'appareillage [W/(m².K)]

λ : conductivité thermique de la paroi [W/(m³.K)]

d : épaisseur de la paroi [m]

Le premier terme de l'équation ne dépend donc que du contenu du réacteur et de son état de mouvement, les deux derniers du réacteur lui-même ainsi que de son système d'échange de chaleur.

1.4 MODES DE FONCTIONNEMENT

1.4.1 Type de mesure

1.4.1.1 Flux thermique

L'analyse thermique basée sur le principe du flux de chaleur consiste à mesurer et enregistrer la différence de température entre deux réacteurs dont l'un est maintenu à une température constante. 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.

La différence de température entre les deux réacteurs constitue une mesure du taux de production de chaleur.

$$Q = UA (T_r - T_j)$$

1.4.1.2 Compensation de puissance

Dans le cas des calorimètres à pouvoir de compensation, la température du transfert de chaleur moyen est maintenue au-dessous de la température de réaction désirée à l'aide d'un chauffage placé au milieu du mélange réactionnel. Toute variation du flux de chaleur est compensée par une modification analogue de la puissance électrique du chauffage qui fournit une mesure directe du flux de chaleur.

$$Q = Q_{ref,t} - Q_{ref,o}$$

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]

T_r : température dans le réacteur [K]

T_j : température de la jaquette, de la double enveloppe [K]

1.4.2 Modes d'analyse thermique

1.4.2.1 Mode isotherme

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

1.4.2.2 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.

Les conditions adiabatiques sont remplies lorsque $\varphi = 1$

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

1.4.2.3 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, $\varphi > 1$. Dans le cas où un transfert de chaleur a lieu de l'extérieur vers l'échantillon alors $\varphi < 1$.

1.4.2.4 Mode isopéribolique

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

1.5 CONCLUSION

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. Beaucoup 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.

Les différents types d'appareils utilisés pour l'analyse du déroulement des réactions prévues et/ou de décomposition seront présentés de manière générale puis en détail dans les chapitres suivants.

2 REVUE GENERALE DES METHODES D'ACQUISITION DES PARAMETRES IMPORTANTS POUR LA SECURITE DES REACTIONS

2.1 ANALYSE THERMIQUE DE BALAYAGE

2.1.1 Présentation

Les tests de screening sont des tests assez faciles et rapides à mettre en œuvre. Ils constituent une étape préliminaire à la connaissance du comportement d'un produit soumis à un flux de chaleur.

Ces tests consistent principalement en l'étude de la stabilité, au cours du temps, d'un échantillon en fonction de la température. Ces tests mettent en jeu quelques milligrammes de produit seulement.

Les différentes méthodes de screening proposent deux modes d'analyse :

- Par progression de température : on impose un gradient de température à l'échantillon, entre une température de départ et de fin fixées.
- Par exposition isotherme : la température imposée à l'échantillon est constante tout au long de l'analyse. Cette dernière méthode permet notamment de mettre en évidence le caractère auto-catalytique d'une réaction.

La plupart des tests de balayage se caractérisent par une quantité d'échantillon mise en œuvre faible, allant de 0,01 à 10 grammes, ainsi que par le choix de la vitesse de balayage et du domaine de température.

2.1.2 Paramètres obtenus

Ces tests donnent des premières indications sur :

- la stabilité thermique d'un produit (la possibilité d'une décomposition thermique),
- la quantité de chaleur libérée par la réaction de synthèse et par les réactions de décomposition,
- l'évolution des gaz pour certains appareils,
- les effets du temps d'induction sur l'échantillon mettant en évidence un phénomène de décomposition auto – catalytique¹,
- la décomposition rapide et le risque de déflagration.

Le screening est une méthode très répandue car elle permet :

- une analyse préliminaire d'un grand nombre d'échantillons,
- des tests sur une grande plage de température (en général, de – 170°C à + 1600 °C),
- des tests sur les produits d'une réaction au cours des ses différentes étapes (vérification de la stabilité des produits au cours de la réaction),
- des tests sur des échantillons de résidus de distillation ou de produits recyclés,
- des tests avec des produits en proportion différente afin d'estimer l'influence de la concentration des réactifs dans la composition d'un produit,
- de mettre en lumière les effets du vieillissement sur la stabilité des produits (variations de température).

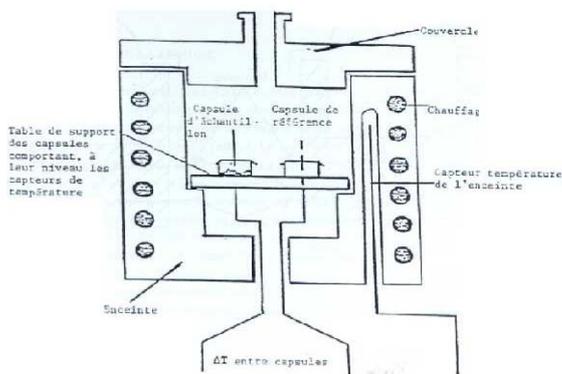
¹ Les phénomènes auto-catalytiques ne sont pas mis en évidence par toutes les méthodes d'analyse par balayage.

Les tests screening présentent des limites et des inconvénients :

- le déroulement des tests a lieu sous conditions isothermes alors que les emballements de réaction ont lieu sous conditions quasiment adiabatiques,
- les tests ne sont pas suffisamment sensibles. En effet, la détermination de la température “ONSET” des réactions de décomposition est fonction de divers paramètres évoqués au paragraphe IV.2 précédent,
- l'utilisation de faibles quantités de produit ne permet pas de donner des informations représentatives de l'échelle industrielle,
- l'utilisation de cellules non scellées, comme c'est parfois le cas, donnent des résultats faussés ne tenant pas compte des pertes par évaporation.

2.1.3 Méthodes d'analyse thermique par balayage

2.1.3.1 ATD – Analyse Thermique Différentielle



L'analyse thermique différentielle est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et un produit de référence (un produit thermiquement inerte) en fonction du temps ou de la température quand la température est suivie sous atmosphère contrôlée.

L'ATD est une méthode permettant la détection des modifications aussi bien pour les produits sous forme gazeuse que liquide ou solide.

Figure 1 : Schéma de principe de l'ATD

2.1.3.2 DSC – Differential Scenning Calorimetry

La DSC est une technique déterminant la variation du flux de chaleur perdu ou donné par l'échantillon par suivi de la température sous atmosphère contrôlé. Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, toute transformation du produit s'accompagne d'un échange de chaleur. La DSC permet de déterminer la température à laquelle se produit la transformation et d'en quantifier la chaleur dégagée ou absorbée.

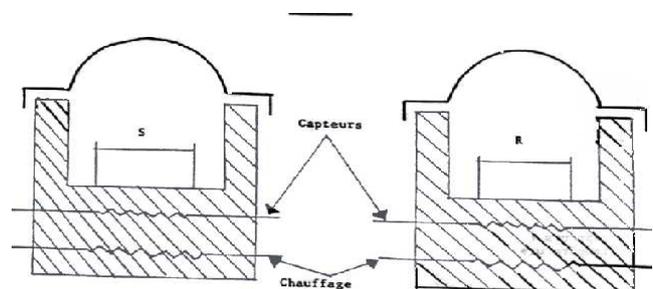
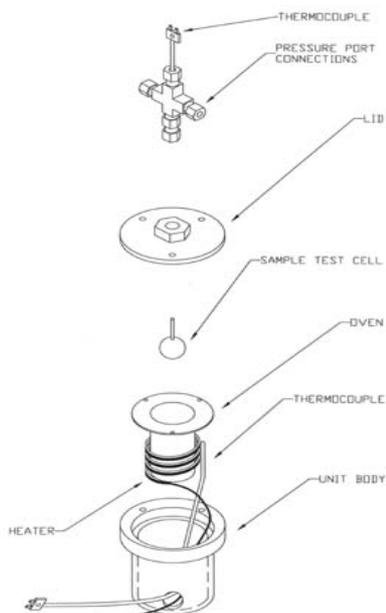


Figure 2 : Schéma de principe de la DSC

2.1.3.3 TSU - Thermal Screening Unit



Le TS^U, Thermal Screening Unit est une méthode de screening permettant de vérifier la stabilité thermique de faibles échantillons de liquides ou poudres, sur un domaine de température défini. Le TS^U donne des indications approchées de la valeur de la température “ONSET” ainsi que celles concernant la montée en pression correspondante.

Le TS^U a été développé afin de concurrencer la DSC et l’ATD. Les données obtenues avec le TS^U se rapprochent de celles obtenues à l’échelle industrielle. Elles fournissent également des indications quant aux variations de pression lors des échanges thermiques.

Figure 3 : Schéma de principe du TS^U

2.1.3.4 IET – Insulated Exotherm Test

La méthode IET est une forme d’ATD (Analyse Thermique Différentielle) à l’échelle du gramme.

L’échantillon et une référence (inerte) sont placés dans des containers identiques et chauffés à un gradient de température constant, enfermés dans un flacon DEWAR calorifugé à l’intérieur.

La température de l’échantillon et la différence de température entre l’échantillon et la référence sont enregistrées en fonction du temps. L’auto échauffement de l’échantillon par rapport à la référence (inerte) peut être déterminée sous des conditions de faibles pertes de chaleur.

Ce test permet de visualiser les premières détections correspondant au déclenchement de l’exothermicité. A partir des résultats, il est possible d’estimer les paramètres thermocinétiques et d’estimer comment la température initiale de la réaction auto-entretenue varie avec la quantité de produit mise en jeu.

Cette méthode est une méthode macro-calorimétrique par comparaison avec l’ATD et la DSC.

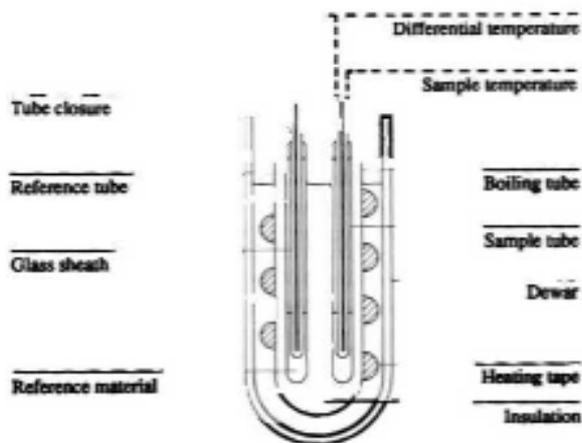


Figure 4 : Schéma de principe de l’IET

2.1.3.5 10 g Test Tube ou Test du Tube Scellé

Il existe de nombreuses variantes du test du tube scellé. Le test d'ICI utilise le tube de verre de CARIUS équipé d'une entrée pour un thermocouple et un capteur de pression. 10 à 20 grammes d'échantillon sont placés dans un tube scellé qui est chauffé à une température de 2 K/min jusqu'à atteindre la température finale de 400 °C. La température et la pression sont enregistrées en continu. La température ONSET de la décomposition peut être directement lue sur la courbe. Le tube de test est placé derrière une vitre fumée afin d'éviter tout risque de projection en cas d'éclatement du tube.

Comme en DSC, cet appareil permet l'analyse successive et rapide d'un grand nombre d'échantillons. L'évolution de la production de gaz est difficilement mesurable dans la mesure où la pression augmente au cours de la décomposition. La proportion de gaz produit peut être mesurée en effectuant un test en mode isotherme. Ce test permet également de détecter le temps d'induction.

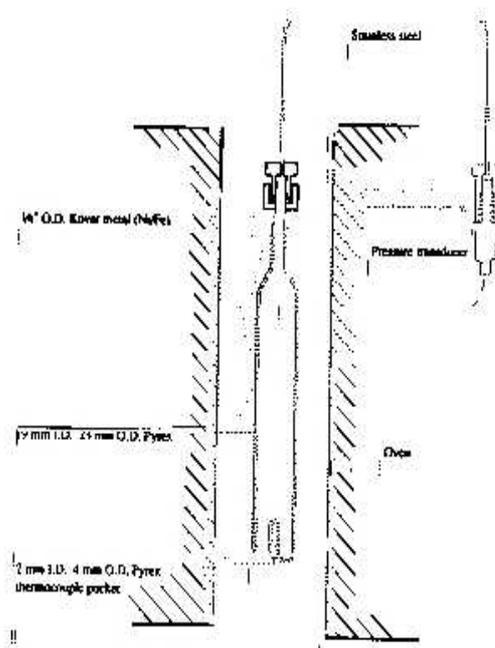
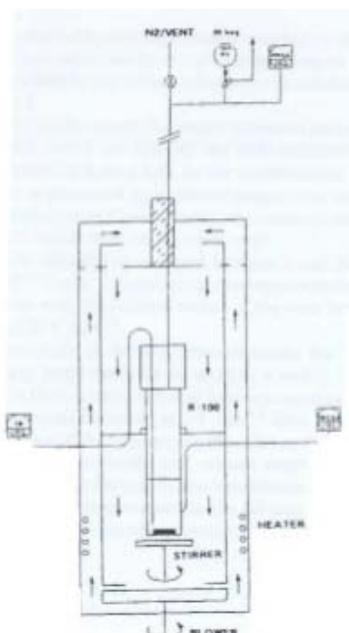


Figure 5 : Schéma de principe du 10 gr Test TUBE

2.1.3.6 SIKAREX



Le SIKAREX est un appareil développé par la Société SHELL. Ce calorimètre est présenté comme étant un outil de screening pour les réactions de décomposition alliant les avantages de la calorimétrie adiabatique et de la DSC. Sa conception permet au SIKAREX l'étude de systèmes multiphasiques.

Le SIKAREX est composé d'un autoclave en métal de 80 ml placé dans un four à convection. Ce réacteur peut fonctionner jusqu'à des températures maximales de 350 °C et des pressions maximales de 75 bars. La tête du réacteur est mobile ce qui permet un accès facile au mélange réactionnel.

La température de l'enceinte est asservie par celle de l'enveloppe de l'éprouvette contenant le mélange réactionnel. Deux capteurs de température en platine sont placés de part et d'autre de la paroi du réacteur. Un capteur de pression (0-60 bar) permet la mesure de la pression. Des ouvertures supplémentaires existent pour l'introduction de réactifs ou pour des expériences sous pression ou gaz inerte. Ce réacteur peut également être agité.

Figure 6 : Schéma de principe du SIKAREX

2.2 CARACTERISATION DES REACTIONS DE SYNTHES PREVUES

2.2.1 Principe

La calorimétrie réactionnelle est la méthode de choix pour tous les procédés qui nécessitent une agitation, une addition ou un soutirage de réactifs, ou encore si les données thermiques doivent être extrapolées à l'échelle industrielle comme par exemple les données de transfert de chaleur. Le calorimètre réactionnel type consiste en un réacteur d'un volume de 1 à 2 litres, présentant une similitude de géométrie avec le réacteur industriel. Dans un tel calorimètre, toutes les opérations habituelles comme l'addition, le contrôle de pH, le chauffage, le refroidissement, la distillation, etc... peuvent être exécutées, avec mesure simultanée des échanges thermiques. Le calorimètre réactionnel autorise une évaluation directe de la puissance thermique d'une réaction ainsi que de l'accumulation des réactifs dans des procédés semi-batch.

2.2.2 Paramètres obtenus

Outre les opérations physiques de base effectuées dans les calorimètres réactionnels, cet appareil fournit de précieuses informations quantitatives sur

- le rendement thermique de la réaction en fonction du temps,
- la chaleur de réaction,
- la chaleur spécifique de la masse réactionnelle.

Les données recueillies rendent le procédé étudié transparent et permettent son optimisation.

2.2.3 Réacteurs calorimétriques

2.2.3.1 RC1

Le RC1, développé par CIBA GEIGY et commercialisé par METTLER, est à la fois un réacteur automatique de laboratoire et un calorimètre de réaction permettant le calcul du bilan thermique de la réaction.

Les petites installations de pilote du type RC1 permettent de réaliser de façon très proche de la réalité, des procédés entiers ou seulement quelques étapes, à l'échelle du litre.

Outre les opérations physiques de base effectuées automatiquement dans le RC1, le calorimètre de réaction fournit des informations quantitatives sur le rendement thermique de la réaction en fonction du temps, sur la chaleur de réaction, sur la chaleur spécifique de la masse réactionnelle ainsi que des données sur le transfert thermique de la masse réactionnelle, agitée, au niveau de la paroi tempérée du réacteur « semi-batch ».

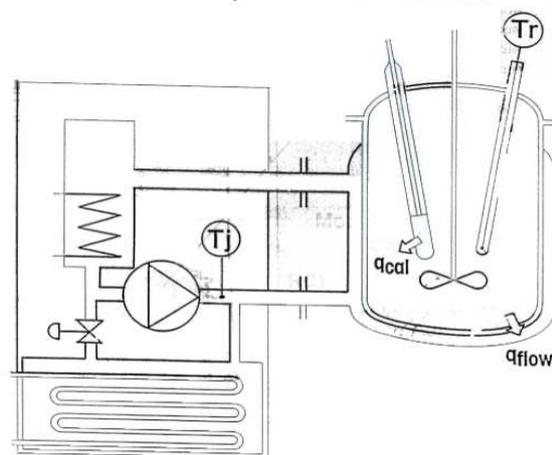


Figure 7 : Schéma de principe de RC1

2.2.3.2 SIMULAR

Le SIMULAR est le réacteur calorimétrique développé et commercialisé par la Société HEL. Cet appareil est un outil destiné au développement et à l'optimisation de procédés et qui fournit également des informations sur la sécurité d'un procédé.

Contrairement au RC1 qui fonctionne selon le principe de la calorimétrie de transfert de chaleur, le SIMULAR permet également d'utiliser la calorimétrie par pouvoir de compensation.

Ce calorimètre fournit des informations sur le rendement thermique de la réaction en fonction du temps et sur la chaleur de réaction. Le SIMULAR ne nécessite pas d'étapes de calibration.

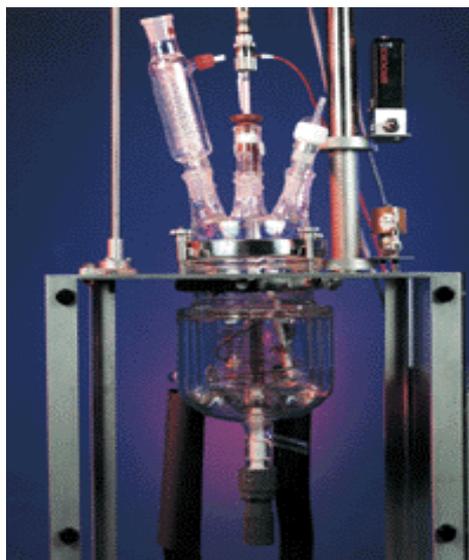


Figure 8 : Schéma de principe du SIMULAR

2.2.3.3 DRC – Calorimètre de Réaction Différentiel

Le DRC pour Calorimètre de Réaction Différentiel est un appareil développé par AVENTIS et commercialisé par SETARAM. Son but est d'optimiser des procédés industriels ou la sécurité des réactions chimiques.

Ce réacteur peut simuler des conditions expérimentales industrielles et permet d'accéder rapidement aux grandeurs thermodynamiques importantes liées aux mélanges de produits chimiques liquide-liquide ou liquide-gaz. Les paramètres pouvant être obtenus sont la chaleur de réaction, les élévations maximales de température au cours de la réaction, les cinétiques de réaction, le taux de conversion, les capacités calorifiques etc....

Le DRC est également utilisé comme outil de screening.

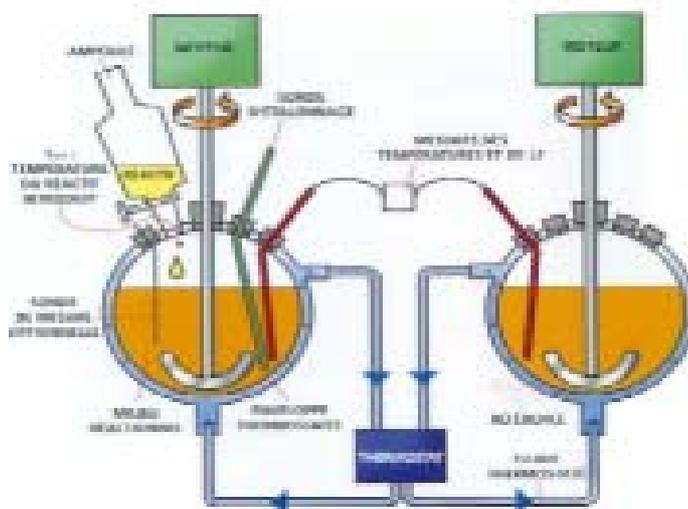


Figure 9 : Schéma de principe du DRC

2.3 CARACTERISATION DES REACTIONS DE DECOMPOSITION

2.3.1 Principe

Une réaction de décomposition peut être étudiée par des méthodes micro-calorimétriques telles que les méthodes de tests de screening décrites au paragraphe 2.1 précédent, ainsi que par diverses méthodes calorimétriques spécifiques qui seront développées dans ce chapitre.

La connaissance du déroulement d'une réaction de décomposition permet l'estimation du domaine de stabilité ou d'instabilité d'une réaction, l'estimation de la température de début de décomposition et permet aussi d'en estimer les conséquences en terme de température et pression maximum atteinte lors de la décomposition, de la quantité de chaleur dégagée etc...

Ces données permettent d'accéder aux caractéristiques nécessaires au dimensionnement des dispositifs de sécurité adaptés à la réaction mise en œuvre.

2.3.2 Paramètres obtenus

L'étude des réactions de décomposition permet l'obtention de certains paramètres caractéristiques tels que :

- la température ONSET qui est la température à partir de laquelle une décomposition est détectée par l'équipement utilisé,
- la chaleur dégagée par la réaction de décomposition $\Delta H_{\text{décomposition}}$,
- la cinétique de la réaction de décomposition avec le concept du TMRad,
- la température maximale atteinte lors de la réaction de décomposition $\Delta T_{\text{adéc}}$,
- la pression maximale atteinte lors de la réaction de décomposition,
- la vitesse de montée en pression et en température.

2.3.3 Méthodes calorimétriques

2.3.3.1 Calorimétrie pseudo-adiabatique

2.3.3.1.1 Principe

Les calorimètres pseudo-adiabatiques utilisent une technique où la température des environnements de la cellule de test est contrôlée afin qu'elle soit égale à la température de l'échantillon ou de la température des parois de la cellule de test afin d'exclure toute perte de chaleur de la cellule de test. 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) défini à la page 8.

Les conditions adiabatiques sont remplies lorsque $\phi = 1$. Dans les conditions expérimentales, $\phi > 1$. Dans le cas où un transfert de chaleur a lieu de l'extérieur vers l'échantillon alors $\phi < 1$.

La calorimétrie pseudo-adiabatique se distingue par la taille des échantillons utilisés, l'inertie thermique, les conditions opératoires et la sensibilité de la détection onset (température « ONSET »). Cette technique est adaptée pour avoir des données sur la cinétique des emballements de réaction.

L'utilisation des techniques pseudo-adiabatiques pour l'étude des emballements thermiques repose sur la possibilité de recalculer les caractéristiques de l'emballement dans des conditions adiabatiques ou proches de celles-ci, à partir des résultats obtenus avec les appareils pseudo-adiabatiques. Un autre élément important est la possibilité de recalculer la cinétique d'un emballement avec une température initiale différente de celle de l'expérimentation.

2.3.3.1.2 PHI TEC

Le PHI-TEC est un appareil permettant l'étude de réactions exothermiques sous des conditions expérimentales reproduisant celle observées lors des réactions à l'échelle industrielle. Ces conditions sont rendues possible avec des échantillons présentant une contenance de seulement 10 à 120 ml.

Des informations concernant la cinétique et certains paramètres thermodynamiques sur les réactions de décomposition sont ainsi obtenues.

Les réactions mises en œuvre dans le PHI-TEC sont la reproduction des réactions industrielles, aucune extrapolation des données n'est nécessaire. Les données obtenues peuvent être directement exploitées afin de définir les conditions de sécurité du stockage, du transport et du conditionnement du produit synthétisé.

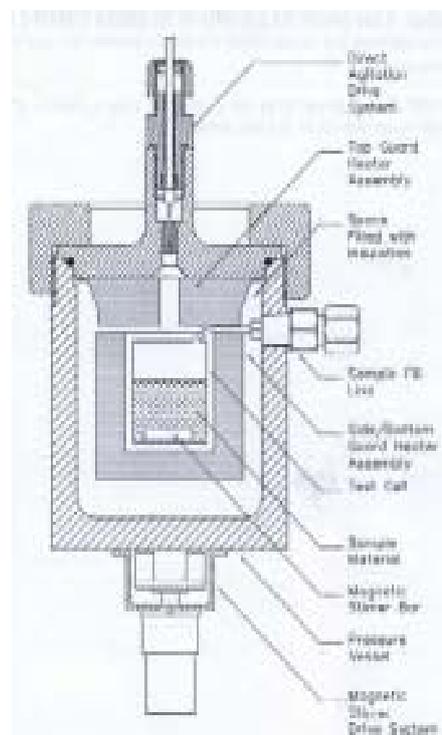


Figure 10 : Schéma de principe du PHI TEC

2.3.3.1.3 ARC : Accelerating Rate Calorimeter

L'échantillon est placé dans une cellule sphérique en métal pouvant contenir de 1 à 10 gr de produit. La cellule est placée dans un thermostat à air dont la température peut être ajustée. La température de la cellule est mesurée par un thermocouple fixé par une pince à la paroi externe de celle-ci. La température du thermostat est mesurée par trois thermocouples répartis dans l'enceinte. La pression dans la cellule est mesurée par un capteur à membrane situé sur la ligne de mesure à laquelle elle est raccordée.

L'appareil permet la recherche de la température de démarrage d'une réaction exothermique de l'échantillon en élevant la température du thermostat par paliers successifs 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 fixée selon la technique "Heat/Wait/Search".

Lorsqu'une exothermie est observée, la température et la pression sont enregistrées en fonction du temps par l'appareil, 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.

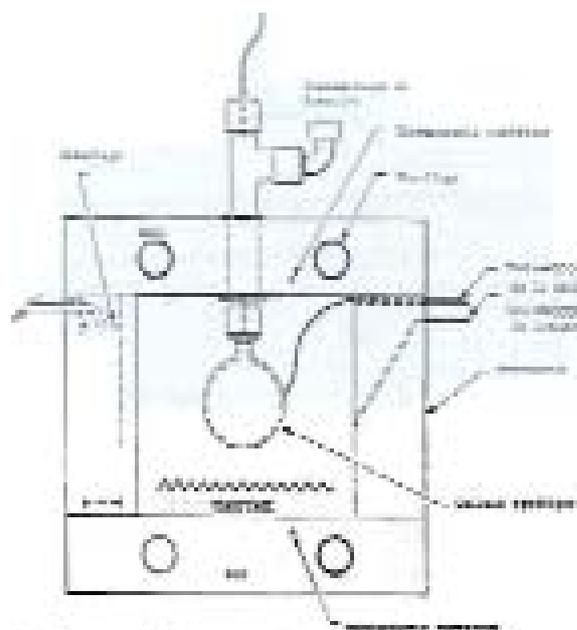


Fig. 1. Accelerating rate calorimeter schematic representation

Figure 11 : Schéma de principe de l'ARC

2.3.3.1.4 Vase DEWAR

La technique pseudo-adiabatique de mesure en vase DEWAR étanche est ancienne et elle est mise en œuvre par la plupart des laboratoires de sécurité des procédés de l'industrie chimique. Elle était utilisée autrefois pour déterminer la température minimale à partir de laquelle un emballage thermique se produisait dans des conditions adiabatiques.

Ces appareils sont aujourd'hui utilisés pour simuler les emballages thermiques afin d'obtenir l'information expérimentale nécessaire pour le calcul d'événements. Pour cet usage, les appareils performants sont ceux dont le coefficient d'adiabaticité est le plus faible.

Le Calorimètre DEWAR est composé d'une bouteille dont l'enveloppe isotherme permet de mesurer les effets thermiques. Ce calorimètre est l'une des méthodes calorimétriques les plus simples. En dépit de sa simplicité, cet appareil fournit des données exactes sur la proportion et la quantité de chaleur provenant du process.

L'expérience a montré que le taux de refroidissement de réacteurs industriels de volume 0,5 m³ et 2,5 m³ était le même que celui mesuré dans des vases Dewar de respectivement, 250 ml et 500 ml. Ces mesures de montée en température avec des réactifs placés dans le vase Dewar et dont la concentration est connue, permettent d'estimer le taux et la quantité de chaleur produite à l'échelle industrielle. Les calculs doivent tenir compte non seulement de la capacité de chaleur du Dewar lui-même mais également de tout autre équipement comme l'agitateur.

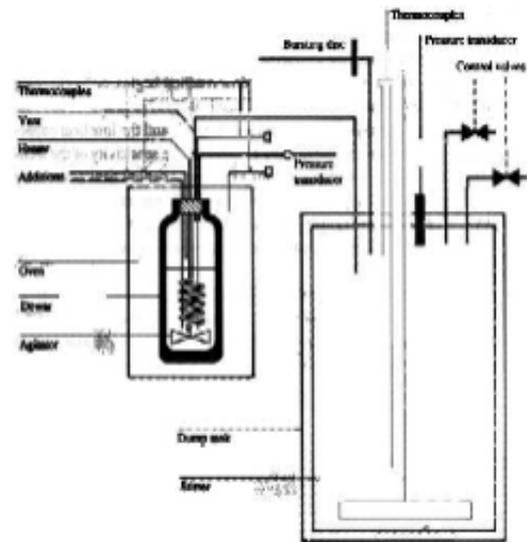


Figure 3.11 Adiabatic pressure Dewar apparatus with dump tank.

Figure 12 : Schéma de principe du VASE DEWAR

Le Dewar peut être facilement adaptable pour simuler au plus proche de la réalité, des configurations industrielles en tenant compte de l'agitation, de l'addition de gaz, liquides ou solides et des systèmes de chauffage et refroidissement.

Les calorimètres Dewar sont surtout utilisés pour l'étude des réactions isothermes en semi-batch (l'un des réactifs est ajouté à un second au bout d'un certain temps) ainsi que pour des process en batch.

Ceci est rendu possible en divisant la quantité de réactif ajouté en petites quantités. La quantité de produit des portions ajoutées est établie en fonction de l'augmentation de température produite. Cette dernière doit être mesurable mais suffisamment faible pour ne pas modifier le mécanisme de la réaction ou provoquer une réaction secondaire.

Après chacune des additions, le mélange réactionnel doit être refroidi pour retrouver la température de départ.

2.3.3.2 Calorimétrie Isotherme

2.3.3.2.1 Principe

La calorimétrie isotherme est une technique dans laquelle l'échantillon contenu dans une cellule de test est maintenu à une température constante imposée par l'appareil. Lorsqu'une variation de température est enregistrée, le système de chauffage se règle automatiquement pour maintenir la température de l'enceinte constante.

2.3.3.2.2 C. 80



Le C 80 est un calorimètre isotherme qui a la possibilité de fonctionner soit par mélange de débits soit en discontinu. Le flux thermique dégagé ou absorbé par le mélange des réactifs est dissipé à travers un assemblage de thermocouples constituant un fluxmètre vers une masse métallique constituant un puits thermique.

Deux dispositifs permettant le mélange des réactifs existent. Ces dispositifs sont directement liés au choix de la cellule :

- **une cellule de mélange par retournement** : la cellule présente deux compartiments séparés par un piston. Les deux compartiments sont mis en communication par le retournement de l'appareil.
- **une cellule de mélange à membrane** : la mise en communication des deux compartiments se fait par percement d'une membrane de séparation.

Sa grande sensibilité, la possibilité d'agitation par retournement continu de l'appareil et l'utilisation de cellules étanches limitant les phénomènes de vaporisations font du C 80 un appareil intéressant.

Figure 13 : Schéma de principe du C80

2.3.3.3 Calorimétrie Isopéribolique

2.3.3.3.1 Principe

La technique isopéribolique est une technique où la température de l'environnement est maintenue constante.

Le calorimètre isopéribolique est le calorimètre à flux de chaleur le plus simple et le plus facile en terme d'équipement et de maintenance. Avec ces calorimètres, le transfert de chaleur moyen est porté à une température constante et le flux de chaleur mesuré par les variations de températures de réaction.

Le calorimètre isopéribolique présente certains désavantages. Le flux de chaleur mesuré n'est pas linéaire au-delà de hautes puissances car la température est toujours en mesure d'augmenter, par conséquent la cinétique de réaction et la capacité de chaleur sont altérées.

Il est difficile voir impossible de suivre la température de réaction et de mesurer le flux de chaleur.

Cette méthode ne peut pas être utilisée facilement pour mesurer la capacité de chaleur.

2.3.3.3.2 Mini-autoclave

Les mini-autoclaves sont utilisées afin d'obtenir des indications sur la production de gaz de décomposition, information que les méthodes de calorimétrie sensible, tests de screening n'apportent pas.

Les mini-autoclaves se présentent sous la forme de cylindres de métal résistant à 400 bars et équipés d'un thermocouple et d'une prise de pression.

Deux cylindres sont installés dans un four, l'un contenant l'échantillon et l'autre une référence. Ils sont chauffés à la même température et on enregistre la température de chaque autoclave et la pression de l'autoclave de mesure.

2.3.3.3.3 Autoclave

Les mesures en Autoclave permettent de recueillir des données essentielles sur les décompositions exothermiques et notamment les effets de pression qui par suite du chauffage rapide de l'appareil peuvent croître à des vitesses très grandes. Un échantillon d'une masse de 50 à 300 g est chauffé dans un autoclave. Les paramètres enregistrés au cours du temps sont :

- la température du produit mesurée à travers une gaine thermométrique très épaisse.
- la température de la paroi de l'appareil,
- la pression dans l'appareil.

L'introduction de réactif peut être faite au cours du chauffage et l'on peut mesurer les effets immédiats de cette introduction en terme d'effet sur la pression et la température.

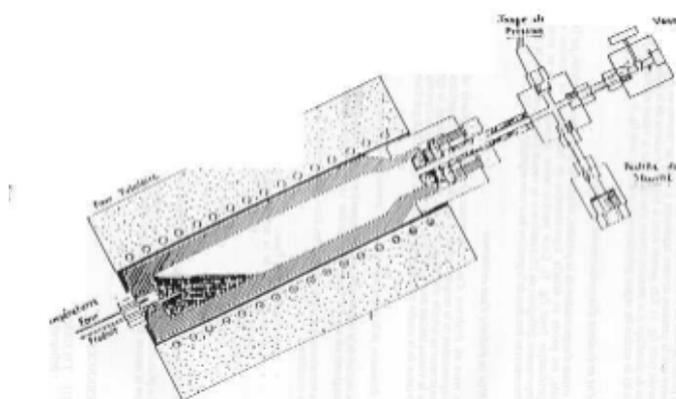


Figure 14 : Schéma de principe de l'AUTOCLAVE

La mesure de la progression de pression lors d'une réaction de décomposition peut également être suivie par le PHI-TEC et le SIKAREX.

2.4 OUTILS DEDIES SPECIFIQUEMENT A L'OBTENTION DES PARAMETRES NECESSAIRES AU DIMENSIONNEMENT D'EVENTS

2.4.1 Principe

La mise en place de dispositifs d'événements sur les appareils et les capacités contenant des substances susceptibles de donner des emballements thermiques a pour but d'éviter l'éclatement de ces capacités.

Dans la plupart des cas, il n'est pas envisageable de contenir la pression générée par l'emballement thermique dans les enceintes.

Des méthodes de dimensionnement ont été définies par le DIERS, Design Institute for Emergency Relief Systems [10]. Elles prennent en compte l'occurrence de rejets diphasiques gaz + liquides lors de l'activation des dispositifs d'événement.

Les méthodes anciennes de dimensionnement des événements basées sur l'occurrence du rejet uniquement gazeux conduisent à des événements sous-dimensionnés qui ne peuvent pas protéger les capacités contre l'emballement thermique, lorsque le rejet est diphasique.

Le calcul d'événement ne peut être abordé qu'après avoir caractérisé le comportement de la substance ou du mélange réactionnel, dans les conditions de l'emballement thermique.

Cette caractérisation repose entièrement sur des techniques expérimentales de calorimétrie pseudo-adiabatique dont la description fait l'objet de ce chapitre.

Aucune caractérisation théorique ne permet de remplacer la caractérisation expérimentale des systèmes réactionnels.

2.4.2 Paramètres obtenus

Les techniques expérimentales de calorimétrie pseudo-adiabatique sont des méthodes permettant le suivi de la pression et de la température des réactions de décomposition au cours du temps.

Ces techniques permettent d'obtenir des résultats sans faire éclater la cellule de mesure. Des essais en cellule ouverte permettent la mesure de la vitesse maximale de production de gaz d'un système produisant des gaz incondensables.

La vitesse maximale de production de gaz est une donnée nécessaire au dimensionnement de l'événement.

Les résultats de ces essais fournissent également :

- la cinétique thermique de la réaction dans des conditions très proches de l'adiabatique,
- une certaine caractérisation du comportement du système,
- la vitesse d'augmentation de la température en fonction de la température et de la courbe de tension de vapeur dans le cas des systèmes à forte tension de vapeur.

2.4.3 Appareils

2.4.3.1 Reactive System Screening Tool – RSST

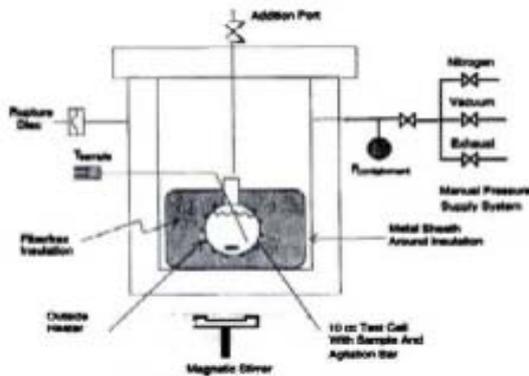


Fig. 2. Schematic of RSST 400 cm³ containment vessel.

Figure 15 : Schéma de principe du RSST

Le RSST ou Reactive System Screening Tool est un test à échelle pilote de conception et d'utilisation simple. Le RSST utilise un petit capteur pour le chauffage ainsi que pour l'amplification des signaux de température et de pression. Un système d'acquisition de données est relié au RSST ce qui permet l'enregistrement des données en continu.

Le RSST est composé d'un réacteur de 400 cm³ et d'une cellule de test de 10 cm³. D'autre part, il est équipé d'un seul thermocouple et d'un unique capteur de pression. La cellule de test est généralement en verre et équipée d'une résistance de chauffe interne et externe. Le RSST n'est pas un vrai calorimètre adiabatique comme le VSP, il n'élimine pas les pertes de chaleur vers son environnement. A la place, il compense ces pertes par l'ajout d'une énergie d'addition déterminée lors de la calibration par le chauffage. La somme des chaleurs ajoutées varie en fonction de la température et de la pression ainsi que de la nature de l'échantillon. Le RSST est souvent utilisé pour l'étude des systèmes ayant une montée en pression et température rapide.

2.4.3.2 VSP – Vent Sizing Package

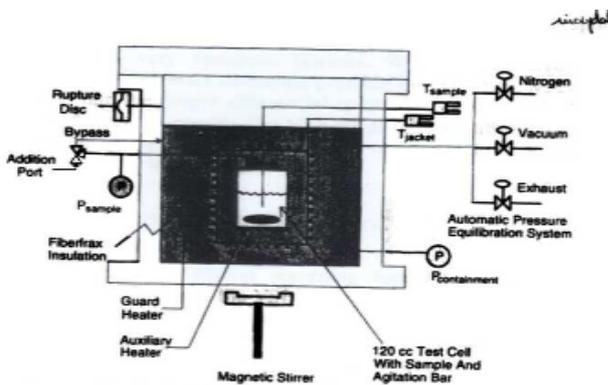


Fig. 1. Schematic of VSP 4000 cm³ containment vessel.

Figure 16 : Schéma de principe du VSP

Le VSP est la version commerciale de l'appareil à échelle établie du DIERS qui a été développé par "Fauske & Associates, Inc" sous le nom du DIERS de l'AICHe [10].

Le VSP a été mis au point afin d'obtenir les données expérimentales nécessaires pour le calcul d'événements destinés à protéger les réacteurs ou enceintes contre les emballements thermiques.

Cet appareil permet la réalisation d'essais de calorimétrie pseudo-adiabatiques avec un coefficient d'adiabaticité typiquement de l'ordre de 1,05 en cellule fermée. Il permet de plus la réalisation d'essais en cellule ouverte destinés à caractériser le mélange réactionnel en tant que :

- système à forte tension de vapeur,
- réaction produisant des gaz incondensables,
- systèmes hybrides, où l'on observe à la fois la production de gaz incondensables et l'émission de vapeurs.

La réalisation dans cet appareil d'essais de dépressurisation rapide permet de mesurer le comportement hydrodynamique de l'échantillon en ce qui concerne :

- le désengagement gaz + liquide dans une enceinte,
- la rhéologie de l'écoulement dans la ligne d'évent.

2.4.3.3 DPT – Decomposition Pressure Test

Le DPT, Decomposition Pressure Test, est une méthode ayant pour objet de recenser l'ensemble des pressions transitoires (éphémères) ainsi que les pressions statiques résiduelles pouvant être générées lors d'une décomposition thermique d'une masse de produit connue dans une enceinte de volume connu conjointement avec la température approximative à laquelle la montée en pression a lieu.

L'information fournie peut alors être utilisée comme base au dimensionnement d'un système de protection de l'installation contre les surpressions dans le cas de défaillance lors d'un emballement de réaction.

Le test exothermique isolé est mené dans des containers qui ne sont pas totalement scellés et où certains composés volatiles peuvent être perdus.

Ce test (DPT) peut être utilisé lorsque des difficultés apparaissent ou lorsque les valeurs sont données pour une certaine proportion de production de gaz et lorsque les caractéristiques de la mise en pression restent valables pour une large plage de la décomposition thermique.

Dans ce test, l'échantillon est placé dans une colonne de verre dans laquelle un piston en acier inoxydable permet d'exercer une pression, et où la température intérieure est programmée et maintenue par une étuve.

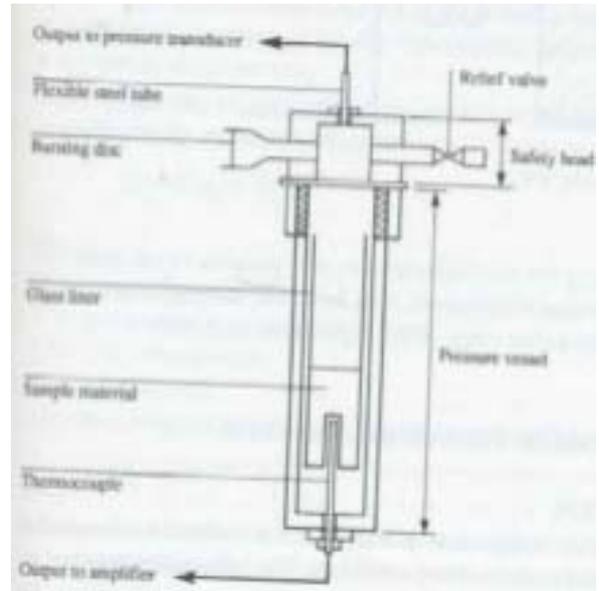


Figure 17 : Schéma de principe du DPT

Le tube sous pression est équipé d'une vanne fuyarde pour évacuer les produits de la décomposition et d'un disque de rupture, taré à 67 bar. Un capteur de pression est relié au tube par un capillaire métallique. Le four est chauffé à un gradient de température fixe, supérieur à l'échelle de température expérimentale, et une courbe retrace, en fonction du temps, les enregistrements de la température de l'échantillon ainsi que ceux de la pression interne du tube.

3 ANALYSE THERMIQUE PAR BALAYAGE

3.1 METHODES USUELLES

3.1.1 ATD

3.1.1.1 Théorie

L'analyse thermique différentielle est une méthode très répandue. L'appareil d'ATD est constitué d'une enceinte dont la température, relativement homogène, peut être programmée pour croître ou décroître.

Cette enceinte contient un échantillon et un corps de référence inerte, le témoin, ainsi que deux thermocouples placés respectivement sur l'échantillon et le témoin.

Toute réaction exo ou endothermique de l'échantillon, produite par une variation de température, est détectée et se traduit par l'apparition d'un pic sur le graphe traduisant la variation de la puissance thermique dégagée par l'échantillon en fonction du temps.

Le principe de la mesure consiste à examiner l'échantillon chauffé dans une capsule fermée ou, parfois, ouverte. Le flux thermique absorbé ou produit par l'échantillon est mesuré en comparant le flux thermique échangé par la cellule contenant l'échantillon à celui échangé par une cellule jumelle vide, placée dans les mêmes conditions.

Au cours du chauffage, l'appareil impose sa température à l'échantillon c'est pourquoi cette méthode est dite " Isotherme ".

Comme c'est le cas pour la DSC, il existe deux méthodes de mesure distinctes :

- **La progression de température**, dans laquelle la température augmente régulièrement en fonction du temps ($2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ à $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$). Cette méthode donne des résultats exploitables lorsque la décomposition thermique obéit à la loi de type Arrhenius.
- **L'exposition isotherme** dans laquelle la température est fixée pour des durées variables. Cette méthode permet de révéler le comportement auto-catalytique de certaines décompositions.

3.1.1.2 Matériel

Il existe différents types d'appareils d'ATD. La distinction entre ces appareils se fait sur la quantité d'échantillon pouvant être mise en jeu lors de l'analyse ainsi que la nature du matériau constituant les cellules (verre, inox, titane, tantale etc...).

La multiplicité des matériaux employés permet de mettre en évidence les interactions produit/parois qui sont particulièrement importantes en ATD du fait de la faible masse de l'échantillon. Parmi les interactions connues on peut citer :

- La réaction entre l'acide chlorhydrique, HCl, et l'acier inox,
- La décomposition des organiques chlorés en acide chlorhydrique, HCl, qui attaque l'acier inox. L'acide chlorhydrique, HCl, et le chlorure ferrique, FeCl_3 , formés sont des catalyseurs de la décomposition thermique de nombreuses substances organiques,
- L'acide fluorhydrique attaque le verre.



La figure présentée ci-contre représente schématiquement le fonctionnement d'un appareil d'analyse thermique tel que l'ATD ou la DSC. Le principe de ces appareils est la mesure par flux de chaleur.

Figure 18 : Schéma de principe d'un appareil d'analyse thermique différentielle

3.1.1.3 Interprétation des résultats

3.1.1.3.1 Mesures en progression de température

Les résultats dépendent du matériel utilisé, du matériau des capsules, de la vitesse de programmation de température, aussi les essais doivent-ils être répétés dans différentes conditions opératoires et notamment en faisant varier le matériau des capsules.

3.1.1.3.1.1 Thermogramme

Un thermogramme type de la méthode ATD est représenté en figure 3.1.1.2, annexe A.

Ce thermogramme nous permet de déduire les résultats suivants :

- La température θ_D observée avec des conditions opératoires données, à laquelle l'appareil détecte un flux thermique de décomposition,
- La chaleur de décomposition ΔH_D mesurée par l'aire sous le pic exothermique,
- L'influence du métal des capsules ou du verre,
- L'influence d'ajouts ou d'impuretés sur la stabilité thermique des substances,
- La cinétique de décomposition, si la réaction de décomposition a un ordre. On calcule, dans ce cas, l'ordre de la réaction, l'énergie d'activation, la constante d'Arrhenius. Ces résultats permettent de tracer la " droite de puissance " donnant le flux thermique maximum produit par l'échantillon en échelle logarithmique en fonction de la température en échelle $[1/T(^{\circ}K)]$.

Ces données sont calculées automatiquement par les appareils récents. Une interprétation des courbes obtenues est faite ci-après.

3.1.1.3.1.2 Exploitation des courbes

L'étude de la décomposition thermique d'un produit par l'ATD fait apparaître un pic exothermique sur le thermogramme.

L'aire du pic, telle qu'elle est représentée sur la figure 3.1.1.2, annexe A donne la valeur de la chaleur Q dégagée lors de la décomposition.

Les courbes 3.1.1.3 et 3.1.1.4 reportées en annexe A mettent en évidence la température ONSET de début de décomposition du produit ainsi que la chaleur de décomposition se traduisant par l'apparition d'un pic exothermique sur ces deux thermogrammes.

3.1.1.3.1.3 *Calculs*

A partir de ces thermogrammes, la cinétique de la réaction pourra être déterminée. En effet, si la réaction de décomposition a un ordre x , la vitesse de réaction peut s'écrire :

$$- dC/dt = k C^x \quad (1)$$

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (2)$$

$$Q = \Delta H (n_0 - n) \quad (3)$$

$$Q_0 = \Delta H \cdot n_0 \quad (4)$$

$$Q - Q_0 = \Delta H \cdot n \quad (5)$$

Avec : **Q** = l'effet thermique cumulé jusqu'à l'instant t [J]
Q₀ = la chaleur totale dégagée par la décomposition [J]
n₀ = le nombre de moles initial de réactif [mol]
n = le nombre de moles de réactif à l'instant t [mol]
ΔH = l'enthalpie molaire de décomposition du produit [J/mol].

Le nombre de moles est relié à la concentration C et au volume V par la relation :

$$n = C \cdot V \quad (6)$$

$$dC = 1/V \cdot dn \quad \text{si } V \text{ est constant} \quad (6')$$

On en déduit :

$$- 1/V dn/dt = k (n/V)^x \quad (7)$$

Avec : k : constante de vitesse
 x : ordre de la réaction

La dérivation de (5) donne :

$$dQ/dt = - \Delta H \cdot dn/dt \quad (8)$$

(5) – (7) et (8) donnent :

$$[1/\Delta H \cdot V] \cdot dQ /dt = k [(Q_0 - Q)/(V \cdot \Delta H)]^x \quad (9)$$

d'où l'on tire la constante d'Arrhénius :

$$k = (dQ/dt) \cdot [(V \cdot Q_0/n_0)^{x-1}/(Q_0-Q)^x] \quad (10)$$

Si l'ordre x est égal à 1 :

$$k = dQ/dt \cdot 1/(Q_0-Q) \quad (11)$$

Comme :

$$\text{Log } k = \text{Log } k_0 - E/RT \quad (12)$$

On obtient k_0 et E en portant $\text{Log } k$ en fonction de $(1/T^\circ\text{K})$ ou par ajustement des paramètres k_0 et E de l'équation d'Arrhénius (2) pour représenter les valeurs numériques de k obtenues au moyen des expressions (10) et (11) pour diverses températures.

Lorsque l'on connaît la variation de $k = k_0 e^{-E/RT}$ en fonction de la température, on peut calculer le flux thermique maximum ou flux thermique à l'instant initial :

$$(dQ/dt)_{\max} = -(dn/dt)_{n=n_0} \cdot \Delta H \quad (13)$$

$$(dQ/dt)_{\max} = k_0 e^{-E/RT} \cdot V \cdot (n_0/V)^x \cdot \Delta H \quad (14)$$

$$(dQ/dt)_{\max} = k_0 e^{-E/RT} \cdot (n_0/V)^{x-1} \cdot \Delta H_{\text{total}} \quad (15)$$

Avec : $\Delta H_{\text{total}} = n_0 \cdot \Delta H$

Ce flux thermique maximal, qui peut être rapporté à l'unité de masse de substance est le flux thermique qu'il faut être capable de dissiper pour empêcher l'augmentation de la température du milieu considéré dans toutes les circonstances. Son logarithme varie linéairement en fonction de la température en échelle ($1/T^\circ\text{K}$).

3.1.1.3.1.4 Conclusion

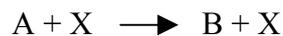
La mesure en progression de température permet de mesurer une température de début de décomposition θ_D et une chaleur de décomposition ΔH_D . Le test du caractère auto-catalytique d'une réaction de décomposition est mis en évidence par des mesures d'ATD en mode isotherme.

En progression de température, les réactions auto-catalytiques donnent des thermogrammes dissymétriques et à démarrage brutal.

3.1.1.3.2 Mesures en mode isotherme

Une réaction auto-catalytique est une réaction dont les produits catalysent la réaction. Il en résulte que la vitesse de réaction augmente au cours du temps, à température constante, à mesure que les produits de la réaction sont formés. La réaction est donc capable d'accélérer "chimiquement" à température constante.

L'équation réactionnelle est typiquement de la forme :



Un exemple de ce comportement est la polymérisation vinylique de monomères comme l'acide acrylique, l'acétate de vinyle ou l'acroléine....

Les monomères sont stabilisés par un inhibiteur radicalaire (hydroquinone, EMHQ...).

En mode isotherme, on va donc tester le caractère auto-catalytique de la décomposition en mesurant la variation du temps d'induction de la décomposition en fonction de la température. Le temps d'induction d'une réaction auto-catalytique est le délai au bout duquel, à une température donnée, la réaction atteint sa vitesse maximale. Dans les études de sécurité, on utilise pour des raisons pratiques une définition différente : le temps d'induction est le délai au bout duquel, à une température donnée, la réaction peut être détectée par des moyens expérimentaux. En reprenant l'exemple précédent, si par une exposition prolongée à une température constante, l'inhibiteur est consommé, la polymérisation intervient et accélère sans augmentation préalable de la température.

Le temps qui s'écoule avant le démarrage de la réaction est une fonction de la température : c'est le **temps d'induction de la réaction**.

En général, le temps d'induction varie linéairement en échelle logarithmique en fonction de la température en échelle $1/T^{\circ}\text{K}$. La pente de la droite donne l'énergie d'activation de la réaction.

Si une telle relation existe, la décomposition est auto-catalytique.

3.1.1.3.2.1 *Thermogramme*

Au cours de la mesure, l'échantillon analysé est soumis à des expositions isothermes à des températures voisines de la température de début de décomposition θ_D repérée en progression de température. La décomposition apparaît au bout d'un temps τ . On répète ces mesures à différentes températures et on porte :

$$\text{Log } \tau = f [1/T(^{\circ}\text{K})]$$

Lorsque $\text{Log } \tau = f [1/T(^{\circ}\text{K})]$ est une droite, la décomposition est auto-catalytique.

Il est parfois constaté que la droite $\text{Log } \tau = f [1/T(^{\circ}\text{K})]$ est influencée par le matériau des capsules et que les temps d'induction sont plus longs lorsque l'on réalise les essais sur des échantillons plus gros (de 2 à 5 kg en ARC par exemple).

Ce phénomène peut s'expliquer dans le cas des dérivés chlorés par la formation d'acide chlorhydrique HCl qui attaque le métal des cellules en produisant du FeCl_3 , catalyseur de la décomposition (se reporter au paragraphe 2.1.2.2) précédent).

Pour extrapoler des temps d'inductions mesurés en laboratoire à des réacteurs ou stockages industriels, il est bon de connaître le mécanisme réactionnel et de s'assurer que l'augmentation de la taille ne fait pas diminuer les temps d'induction, par l'effet de pertes thermiques plus faibles ou des terminaisons de chaînes à la paroi, comme on l'observe dans le cas des auto-inflamations en phase gazeuse.

3.1.1.3.2.2 *Conclusion*

Lorsqu'une réaction de décomposition est auto-catalytique, l'apparition du phénomène de décomposition n'est pas liée à une température θ_D mais à un couple Temps + Température.

Contrairement aux réactions ayant un ordre, la décomposition peut survenir à une température considérée comme fiable, au bout d'un temps très long.

Pour les stockages en fûts, des durées de stockage de plusieurs années sont à considérer.

3.1.1.4 Limites de la méthode

Les limites de la méthode d'analyse thermique de balayage par l'ATD sont de deux types, des limites propres à l'outil et des limites qui sont dues à la méthode d'analyse thermique par balayage.

3.1.1.4.1 Limites propres à l'ATD

- Utilisation, en général, d'un creuset ouvert,
- Evaluation approximative des chaleurs de transformation,
- Peu de possibilités de travailler sous pression.

3.1.1.4.2 Limites de la méthode d'analyse thermique par balayage

- Utilisation d'une faible masse d'échantillon,
- Pas de possibilité d'étudier des mélanges dynamiques,
- Pas de possibilité d'étudier la cinétique de réaction.

3.1.2 DSC

3.1.2.1 Théorie

La DSC est une méthode d'analyse thermique qui permet l'étude des réactions de décomposition. Ces réactions ne peuvent être envisagées que sur des quantités très faibles. Cette méthode est aujourd'hui l'une des plus utilisées. Les paramètres accessibles sont la chaleur, la vitesse et l'énergie de d'activation des réactions.

Cette méthode est une méthode rapide pour la détection des phénomènes de décomposition. Elle permet l'étude de l'influence de la pression et de l'atmosphère sur ces phénomènes.

Elle permet aussi la détection des effets auto-catalytiques. La DSC permet l'analyse des produits liquides et solides.

Cette méthode présente des limites car il n'est pas possible d'étudier des mélanges dynamiques et la quantité mise en jeu lors de l'analyse est très faible, on parle de microcalorimétrie.

La DSC est une méthode découlant de l'ATD. Elle permet de mesurer la différence de flux de chaleur entre une référence et l'échantillon à tester dans une large gamme de température. Contrairement à l'ATD, les échantillons à analyser sont toujours placés dans des cellules fermées.

On distingue deux types de DSC :

- La DSC à flux de chaleur,
- La DSC à pouvoir de compensation.

Ces deux types de DSC utilisent une méthode différentielle de mesure qui se distingue par une méthode de mesure comparant le produit à un échantillon dont la masse est du même ordre et dont on connaît les caractéristiques. On mesure la différence de température entre les deux produits. La DSC se distingue également des autres méthodes calorimétriques dites "classiques" par une autre caractéristique : son fonctionnement en mode dynamique. La DSC peut fonctionner en mode chauffe comme en mode refroidissement. Le mode isotherme est également possible.

La méthode DSC est souvent couplée à l'ATD. En effet, ces deux méthodes sont semblables en de nombreux points. On mesure la différence de température entre deux cellules, l'une contenant un échantillon et l'autre une référence.

3.1.2.1.1 DSC à flux de chaleur

Cette méthode permet de mesurer l'échange de chaleur via une résistance thermique. Le signal mesuré correspond à la différence de température. Cette mesure donne l'intensité de l'échange de chaleur et est proportionnelle à la vitesse du flux de chaleur ϕ .

En DSC, la qualité des mesures est fonction du matériel utilisé lors des mesures et notamment des cellules renfermant les deux produits, la référence et l'échantillon. Il existe deux types de cellules, les creusets et les cylindres.

- Les creusets permettent de faire des mesures avec des rampes de températures élevées (montée constante) mais avec des masses de produits très faibles. Ce système suppose par ailleurs que les produits contenus dans les creusets ont une sensibilité par unité de volume élevée.
- Les cylindres ont l'avantage de mettre en œuvre des quantités plus importantes de produits, aussi bien pour l'échantillon que pour la référence ce qui oblige à travailler à de faibles rampes de montée en température et suppose une plus faible sensibilité par unité de volume.

La mesure du flux de chaleur peut être faite soit par un thermocouple soit par une couronne de thermocouples.

- **Mesure par un thermocouple** : deux creusets identiques dans un four sont chauffés selon un gradient de température. Un thermocouple mesure la température de chaque creuset. Si un phénomène thermique a lieu dans un creuset, l'enregistrement de la différence de température permet de la mettre en évidence et l'intégration de la courbe donne la chaleur mise en jeu.
- **Mesure par une couronne de thermocouples** : les creusets sont installés dans deux tubes entourés chacun d'une couronne de thermocouples, ce qui augmente la sensibilité de l'appareil (10 μ W).

3.1.2.1.2 DSC à pouvoir de compensation

Ce type de DSC appartient à la classe des calorimètres à compensation de chaleur. La chaleur mesurée est, presque totalement, compensée par une énergie électrique, par augmentation ou diminution d'une régulation de quantité de chaleur (en Joules).

Cette méthode est fréquemment utilisée pour des appareils fonctionnant en mode isopéribolique. Le système de mesure consiste en deux micro-fours de même composition (alliage en platine-iridium), chacun équipé d'un capteur de température et d'une résistance de chaleur. Les micro-fours ont des diamètres de près de 9 mm, 6 mm de hauteur et un poids d'approximativement 2 g. Le temps de réception du signal est inférieur à 2 secondes et le bruit du signal est d'environ 2 μ W.

La puissance maximale de ces fours est de 14 W et la rampe maximale de température peut atteindre 500 Kmin⁻¹ (Perkin-Elmer DSC 7).

Les deux fours, thermiquement découplés (séparés l'un de l'autre), sont placés dans des cellules en aluminium maintenues à température constante. L'échelle de température pouvant être mesurée s'étend de - 175 °C² à + 725 °C.

Pendant la phase de chauffage, le même pouvoir de chauffe est transmis aux deux fours à l'aide d'un système de contrôle du circuit. La température est constamment régulée dans les deux fours par comparaison avec la température donnée par la rampe de température programmée. La symétrie thermique idéale voudrait que les deux fours soient constamment à la même température.

3.1.2.2 Matériel

Les appareils de DSC fonctionnent globalement sur le même principe. La distinction se fait sur :

- le domaine de température de l'analyse,
- la possibilité de faire une analyse sous gaz inerte ou sous pression,
- le type de capteur utilisé pour la mesure (capteur plan ou capteur de type CALVET),
- la sensibilité de l'appareil,
- la stabilité de la ligne de base....

En ce concerne le type de capteur utilisé pour la mesure de température, il existe des capteurs dits " capteur plan " et des capteurs dit " capteur CALVET ".

- les capteurs plan sont des capteurs qui sont placés sous les cellules de test (cellule de référence et cellule de l'échantillon). Ils sont parfois en très grand nombre, répartis sur l'ensemble de la surface des cellules.
- les capteurs CALVET sont des thermocouples enroulés autour des cellules de test.

Un schéma de ces deux types de capteurs est placé en figure 3.1.2.1, 3.1.2.2 et 3.1.2.3 de l'annexe A.

² Cette température peut être atteinte par refroidissement de la cellule à l'aide d'azote liquide.

La mesure qui est faite avec les capteurs de type Calvet est plus précise puisqu'elle permet de capter près de 90 % du flux de chaleur émis alors que dans le cas de capteurs plan, seuls 40 % du flux sont enregistrés.

Les figures 3.1.2.4 et 3.1.2.5 situées en annexe A représentent schématiquement la DSC.

3.1.2.3 Interprétation des résultats

3.1.2.3.1 Exploitation des courbes

Les courbes présentées en figure 3.1.2.6 et 3.1.2.7 de l'annexe A, illustrent les enregistrements pouvant être obtenus avec la DSC. En effet, la DSC délivre des thermogrammes à partir desquels on obtient la température ONSET, la chaleur de décomposition de la réaction ainsi que la cinétique de la réaction.

Nous voyons sur la courbe 3.1.2.7 que le produit a un point de fusion de 210°C et qu'il subit ensuite une décomposition à 330°C. La chaleur de décomposition va servir à échauffer la masse réactionnelle et sera évacuée.

Dans l'hypothèse où l'on se trouve dans des conditions très défavorables c'est à dire qu'il n'existe aucun échange avec l'extérieur, le système se trouve dans des conditions adiabatiques. L'augmentation de température est alors donnée par la relation suivante :

$$\Delta T_{ad} = \Delta H / mC_p$$

Avec ΔH : la quantité de chaleur dégagée par le milieu réactionnel [J/kg]

m : la masse du milieu réactionnel [kg]

C_p : la capacité calorifique du milieu réactionnel [J/(kg.K)]

La température maximale que peut atteindre la réaction est notée MTSR³.

La chaleur de décomposition du milieu réactionnel, ΔH , est obtenue par intégration de l'aire du pic exothermique observé sur le thermogramme de DSC.

La température ONSET est déterminée comme correspondant à l'intersection entre la tangente au pic et l'axe des abscisses.

3.1.2.3.2 Calculs

Les thermogrammes tels qu'ils sont obtenus permettent une lecture directe de la température ONSET ainsi que celle de la valeur de la chaleur de la réaction de décomposition.

Ces thermogrammes informent également sur la cinétique de la réaction observée.

3.1.2.3.3 Limites de la méthode

La DSC est une méthode qui suscite certaines remarques en terme d'exploitation des paramètres de sécurité, de limites d'étude et d'inconvénients pouvant survenir au cours d'une analyse.

³ La définition de la température MTSR est donnée au paragraphe 1.2.1.4 précédent.

En effet :

- Pas de caractéristiques des gaz émis,
- Pas de caractéristiques des vitesses de montée en pression,
- Les températures et chaleurs de décomposition sont très sensibles aux impuretés du milieu. Il faut toujours se poser la question de la représentativité réelle de ces mesures.
- Certains produits attaquent les cellules : il est souvent nécessaire de prévoir un chemisage en graphite ou des cellules en matériaux spéciaux pour éviter l'apparition de pics non significatifs.
- La décomposition auto-catalytique est un phénomène qui peut être visualisé sur une courbe de DSC. Les produits de décomposition catalysent la décomposition. Le phénomène a tendance à s'auto-accélérer même à température constante.
- Les réactions auto-catalytiques telles que les réactions de polymérisation sont identifiables lors de mesures par gradient de température car elles conduisent à une courbe fortement dissymétrique.
- Les réactions auto-catalytiques peuvent également être étudiées par un essai DSC en mode isotherme, à différentes températures. On mesure ainsi le temps d'induction de la réaction et on trace une courbe en échelle logarithmique, en fonction de l'inverse de la température. La courbe est une droite si la réaction est auto-catalytique.
- Ces réactions sont dangereuses car elles peuvent survenir après un délai très long à des températures considérées comme acceptables par les méthodes d'études classiques.
- La DSC se limite à l'étude des liquides et solides homogènes pour lesquels il est difficile d'obtenir des informations concernant la production et l'évolution de la pression au cours de la réaction.
- Les quantités mises en œuvre sont très faibles comme c'est le cas en ATD.

D'une manière globale, on peut considérer que l'analyse par DSC est peu coûteuse. Les creusets sont même parfois réutilisables après un bain de soude. Le temps d'analyse est relativement court et leur mise en œuvre relativement simple tout comme l'interprétation des résultats.

Bien que les résultats obtenus soient approximatifs, l'analyse par DSC apparaît comme étant une étape préliminaire importante dans l'étude de la stabilité d'un produit.

3.2 AUTRES METHODES

3.2.1 TS^u – Thermal Screening Unit

3.2.1.1 Théorie

L'échantillon analysé est contenu dans une cellule test en métal ou en verre et est suspendu au centre d'un four. Le four est un cylindre en métal dont la surface externe est enroulée de résistances chauffantes. Le four est chauffé à une vitesse d'utilisation définie.

La montée en température de l'échantillon se calque sur la température de chauffe avec un faible "offset" (temps de compensation). Lorsqu'un flux thermique exothermique est détecté, la température de l'échantillon va se recalculer à la température d'apparition du début de la phase d'exothermie enregistrée afin d'identifier la température "onset".

La vitesse d'augmentation de température dans l'échantillon et la valeur maximale atteinte reflète les caractéristiques importantes de l'exothermie observée. La pression de l'échantillon peut également être mesurée.

Les spécifications techniques du TS^u telles que le domaine de température et de pression, sont regroupées dans le tableau suivant :

Température	de 25 à 400 °C
Pression	de 0 à 200 bar
Vitesse de montée en température	de 0,25 °C/min à 5 °C/min
Volume des échantillons	de 0,5 ml à 5 ml
Nature des cellules de test	Acier inox Hastelloy Verre
Nature des échantillons	Liquides fluides Liquides visqueux poudres
Logiciels d'acquisition de données	Windows 95, 98 ou NT

Tableau 1 :Caractéristiques du TS^u

3.2.1.2 Schéma de principe

Une photo et un schéma de principe du TSu sont placés en annexe A, figure 3.2.1.1 et 3.2.1.2.

3.2.1.3 Interprétation des résultats

Le TSu est un appareil d'analyse qui est très récent sur le marché. De ce fait, il a été difficile d'obtenir des courbes expérimentales d'analyse réalisée avec le TSu.

Les seuls documents de la Littérature sont publiés par le distributeur de l'appareil.

3.2.2 IET – Insulated Exotherm Test

3.2.2.1 Théorie

La méthode IET est une forme d'ATD (Analyse Thermique Différentielle) à l'échelle du gramme.

L'échantillon et une référence (inerte) sont placés dans des containers identiques et chauffés à un gradient de température constant, enfermés dans un flacon DEWAR calorifugé à l'intérieur.

La température de l'échantillon et la différence de température entre l'échantillon et la référence sont enregistrées en fonction du temps. L'auto-échauffement de l'échantillon par rapport à la référence (inerte) peut être déterminée sous des conditions de faibles pertes de chaleur.

Ce test permet de visualiser les premières détections correspondant au déclenchement de l'exothermicité. A partir des résultats, il est possible d'estimer les paramètres thermocinétiques et d'estimer comment la température initiale de la réaction auto-entretenu varie avec la quantité de produit mise en jeu.

Cette méthode est une méthode macro-calorimétrique par comparaison avec l'ATD et la DSC.

3.2.2.2 Schéma de principe

Le schéma de principe de l'IET figure en annexe A, figure 3.2.2.1.

3.2.2.3 Interprétation des résultats

Les données obtenues avec l'IET peuvent être illustrées à partir de l'étude d'un échantillon de tertio butyl peroxybenzoate. Les figures 3.2.2.2 et 3.2.2.3 reportées en annexe A représentent les courbes obtenues à l'issue de cette expérience.

3.2.2.3.1 Exploitation des courbes

La vitesse de montée en température de l'expérience a été fixée à 0,5 K/min. Les phénomènes exothermiques sont facilement identifiables sur la courbe 3.2.2.3 exprimant la variation de la température en fonction du temps.

La température initiale de décomposition ou température "ONSET" correspond à la température à partir de laquelle il est observé les premières phases de décomposition soit, sur le thermogramme, la température au-delà de laquelle un pic se forme.

Un pic d'exothermie se distingue par une montée de température importante correspondant à la différence de température observée entre l'échantillon et la référence. Ce phénomène est facilement observable sur la figure 3.2.2.2 citée précédemment.

A partir des résultats obtenus par l'IET, il est possible de déterminer la cinétique de la réaction de décomposition.

En traçant la courbe $\ln (dT/dt)_{ad}$ en fonction de la température, en échelle réciproque, on obtiendra l'énergie d'activation E_a ainsi que l'ordre de la réaction.

3.2.2.3.2 Calculs

Cette méthode permet d'obtenir la valeur E_a de l'énergie d'activation ainsi que l'ordre de la réaction.

Ceci est possible en appliquant le modèle de cinétique d'Arrhénius aux premières étapes de la décomposition typiquement lorsque le taux de conversion est inférieur à 0,05.

$$\text{Loi d'Arrhénius} \quad r = A e^{-(E_a/RT)}$$

Avec r : vitesse de la réaction [m/s]

A : facteur préexponentiel d'Arrhénius
 Ea : Energie d'activation de la réaction [J/mol]
 R : constante des gaz parfaits [8,314 J/(mol.K)]
 T : température absolue [K]

Si l'on suppose l'ordre de la réaction égale à 0, sous des conditions adiabatiques, la vitesse de la réaction peut être assimilée à la vitesse adiabatique d'auto-échauffement :

$$r = [(dT/dt)_{ad}] \times [(\rho C_p)/(\Delta H)]$$

Avec	r	vitesse de la réaction [m/s]
	$(dT/dt)_{ad}$	vitesse d'auto-échauffement adiabatique [K/s]
	ρ	masse volumique [kg/m ³]
	Cp	chaleur spécifique de la réaction [J/(kg.K)]
	ΔH	chaleur de la réaction [J/kg]

On a alors,

$$[(dT/dt)_{ad}] \times [(\rho \cdot C_p)/(\Delta H)] = A e^{-(E_a/RT)}$$

La vitesse d'auto-échauffement peut être calculée à partir de mesures expérimentales après avoir fait la correction du facteur ϕ .

Le graphique exprimant le logarithme de la vitesse de montée en température de l'échantillon en fonction de la température absolue en échelle réciproque donne une droite de pente $(-E/R)$ selon l'équation suivante :

$$\ln [(dT/dt)_{ad}] = \ln [(A \cdot (\Delta H)) / (\rho C_p)] - [(E_a/R) (1/T)]$$

Si la représentation graphique n'est pas une droite, le système réactionnel étudié ne suit pas la cinétique retenue en hypothèse. Ces informations ne peuvent pas être extrapolées à l'échelle industrielle. La figure 3.2.2.3 placée en annexe A montre que le mélange réactionnel suit la loi cinétique définie en hypothèse.

3.2.2.4 Limite de la méthode

Cette méthode d'analyse n'est valable que pour les premières étapes de décomposition lorsque les effets de la décomposition sont encore limités. L'extension de cette méthode à l'ensemble de la décomposition n'est pas possible dans la mesure où les cinétiques réactionnelles varient au cours de la décomposition et ne sont pas toujours bien connues.

3.2.3 Test du tube scellé - 10 g Tube Test

3.2.3.1 Théorie

De nombreuses variantes de test du tube scellé existent. Le test d'ICI utilise le tube de verre de CARIUS équipé d'une entrée pour un thermocouple et un capteur de pression. 10 à 20 grammes d'échantillon sont placés dans un tube scellé qui est chauffé suivant une rampe de température de 2 K/min jusqu'à atteindre la température finale de 400 °C. La température et la pression sont enregistrées en continu. La température ONSET de la décomposition peut être directement lue sur la courbe. Le tube de test est placé derrière une vitre fumée afin d'éviter tout risque de projection en cas d'éclatement du tube.

Comme en DSC, cet appareil permet l'analyse successive et rapide d'un grand nombre d'échantillons. L'évolution de la production de gaz est difficilement mesurable dans la mesure où la pression augmente au cours de la décomposition. La proportion de gaz produit peut être mesurée en effectuant un test en mode isotherme. Ce test permet également de détecter le temps d'induction d'une réaction de décomposition.

3.2.3.2 Schéma de principe

Le schéma de principe du 10 g TEST TUBE est placé en annexe A, figure 3.2.3.1.

3.2.3.3 Interprétation des résultats

Comme avec les autres méthodes de screening, le test du tube scellé fournit des informations qualitatives sur les caractéristiques thermiques de l'échantillon étudié.

3.2.3.3.1 Exploitation des courbes

L'interprétation des résultats obtenus avec le test du tube scellé a été faite à partir de la réaction de nitration du toluène. La courbe obtenue par l'appareil est reportée en annexe A, figure 3.2.3.2.

La réaction de nitration du toluène est une réaction très exothermique. Une montée rapide de la température de l'échantillon est observée dès la température ambiante.

Lors du test, la température augmente à la vitesse de 2 K/min, la vitesse de la réaction de nitration diminue. On observe toujours un pic d'exothermie vers 90 °C. Ce pic est probablement dû à la réaction de décomposition du produit.

3.2.3.3.2 Calculs

Sur les figures 3.2.3.3 et 3.2.3.4 placées en annexe A, une activité exothermique semble débiter autour de 195 °C.

Dans cet exemple, le système d'acquisition de données a été programmé pour détecter une exothermie dès que la vitesse d'augmentation de la température dépasse 8 K/h ce qui se produit vers 191 °C sur la figure 3.2.3.3. D'autre part, le tracé montre clairement que l'exothermie débute à des températures plus basses.

Les pressions mesurées peuvent également fournir des données intéressantes. Le thermogramme figurant en annexe A, figure 3.2.3.4, représente les courbes de variation de pression et de température en fonction du temps.

Le tracé de ces courbes nous indique qu'un premier pic exothermique apparaît vers 176 °C, suivi par un second pic qui démarre vers 210 – 215 °C.

La représentation graphique Log P en fonction de 1/T montre les changements de pente à la température de début de décomposition.

Dans le cas étudié, la variation qui a lieu à 210 °C est due à une production de gaz et indique également que l'exothermie est due à deux réactions distinctes. La production de gaz n'a lieu qu'au-delà de 210 °C.

Le volume de gaz produit lors de cette expérience peut être déterminé par le DPT ou Decomposition Pressure Test défini au paragraphe 5.1 suivant.

3.2.4 SIKAREX

3.2.4.1 Théorie

Le SIKAREX est un appareil développé par la Société SHELL. Ce calorimètre est présenté comme étant un outil de screening pour les réactions de décomposition alliant les avantages de la calorimétrie adiabatique et de la DSC. Sa conception permet au SIKAREX l'étude de systèmes multiphasiques.

Le SIKAREX est composé d'un autoclave en métal de 80 ml placé dans un four à convection. Ce réacteur peut fonctionner jusqu'à des températures maximales de 350 °C et des pressions maximales de 75 bars. La tête du réacteur est mobile ce qui permet un accès facile au mélange réactionnel.

La température de l'enceinte est asservie à celle de l'enveloppe de l'éprouvette contenant le mélange réactionnel.

Deux capteurs de température en platine sont placés de part et d'autre de la paroi du réacteur. Un capteur de pression (0-60 bar) permet la mesure de la pression. Des ouvertures supplémentaires existent pour l'introduction de réactifs ou pour des expériences sous pression ou gaz inerte. Ce réacteur peut également être agité.

3.2.4.2 Schéma de principe

Le schéma de principe du SIKAREX développé et commercialisé par SHELL est placé en figure 3.2.4.1, annexe A.

3.2.4.3 Interprétation des résultats

Lors d'une expérimentation, les données relatives à la température et à la pression sont enregistrées et ensuite transmises par le système d'acquisition de données.

Le SIKAREX propose des rampes de température allant de 0 à 20 °C/min. Typiquement, il est utilisé une rampe de température de 1°C/min pour des tests de screening.

La réaction de décomposition d'une solution de di-tertio butyl de peroxyde dans le toluène a été retenue pour illustrer le fonctionnement et les résultats obtenus avec le SIKAREX. La courbe obtenue est placée en annexe A, figure 3.2.4.2.

Pour le test de screening ou test par progression de température, la rampe de température a été fixée à 1°C/min en débutant de la température ambiante pour atteindre la température finale de 300 °C.

Les valeurs de la température à l'intérieur et à l'extérieur de l'enceinte ainsi que la pression sont suivies en fonction du temps. La différence de température peut être comparée avec la puissance obtenue avec les tests en DSC.

La température de la paroi extérieure du SIKAREX peut être considérée comme équivalente à la température du creuset de référence en DSC pour des réactions exothermiques moyennes. Dans le cas de réactions fortement exothermiques, la température de la paroi externe peut être modifiée par la température du mélange réactionnel.

Beaucoup d'informations sont extraites de la courbe donnant les variations de température en fonction du temps.

D'après la courbe placée en annexe A, figure 3.2.4.3, la décomposition du peroxyde débute vers 130 °C et atteint son maximum à 170 °C. Le pic de décomposition apparaît très nettement, par contraste avec la ligne de base continue. La valeur de ΔT est définie comme étant la différence de température entre les parois intérieure et extérieure. En général, ΔT varie légèrement avec la température comme le coefficient de transfert de chaleur du réacteur est fonction de la température. La valeur absolue de ΔT diminue proportionnellement en fonction de l'augmentation de la température comme le flux de chaleur augmente également.

La courbe placée en figure 3.2.4.3, annexe A, permet la comparaison des valeurs de ΔT absolue. Trois essais ont été effectués : le premier avec du toluène pur, le second avec du toluène sous atmosphère d'azote et le dernier avec le n-hexadécane.

Un pic endothermique apparaît à $t = 220^{\circ}\text{C}$ lors de l'essai avec le toluène pur. Un tel phénomène n'apparaît pas au cours de l'essai sous atmosphère de gaz inerte. Ce phénomène semble dû au reflux des vapeurs de produit dans le milieu réactionnel.

En effet, le point d'ébullition du toluène est à 110°C . On peut supposer que le même phénomène endothermique apparaît pour le n-hexadécane dont le point d'ébullition est à 287°C . La représentation graphique s'arrêtant à la température de 250°C .

4 ETUDE CALORIMETRIQUE DES REACTIONS

4.1 ETUDE DES REACTIONS DE SYNTHÈSE PRÉVUES

4.1.1 RC1

4.1.1.1 Principe

Contrairement aux méthodes de screening décrites au chapitre 3 de ce rapport, le RC1 est une technique macro calorimétrique mettant en œuvre des échantillons de masses beaucoup plus importantes, de l'ordre du kilogramme. Cette technique se rapproche donc des conditions d'exploitation en laboratoire pilote.

Grâce à cette technique, on accède à des données importantes en terme de maîtrise et de sécurité des procédés : enthalpie de réaction, chaleurs spécifiques des produits et des mélanges, coefficients globaux de transfert de chaleur.

Le RC1 est réacteur automatique de laboratoire puisqu'il permet l'automatisation d'étapes séparées ou de synthèses complètes à l'échelle représentative du litre, au laboratoire.

Les réacteurs du RC1 sont semblables du point de vue géométrique aux grands modèles de la production (agitation régulée, dosages, chauffage et refroidissement, distillation, dispositif de reflux compris).

Le RC1 est aussi bien un réacteur automatique de laboratoire qu'un calorimètre de réaction pour le calcul du bilan de chaleur. Il permet la mise au point de procédés ou l'extrapolation à la production.

Ce réacteur calorimétrique permet d'étudier quantitativement et qualitativement le procédé. Les cuves agitées utilisées peuvent être en verre, et permettent en outre de juger l'évolution du procédé par observation directe des réactions chimiques ou des transformations physiques. Sous haute pression, les cuves utilisées sont métalliques.

Le RC1 permet aussi de faire le calcul du bilan de chaleur. Outre la mesure et la régulation des paramètres du procédé eux-mêmes, le RC1 saisit de plus les quantités de chaleur dissipées et absorbées du réacteur et du condenseur en fonction du temps.

La chaleur libérée par une réaction exothermique de même que la chaleur nécessaire pour la dissolution d'un solide, par exemple, peuvent être déterminées avec précision à l'aide du RC1. Il est ainsi possible de calculer un bilan de chaleur et le bilan massique sur l'ensemble du procédé. Les résultats comprennent également la chaleur spécifique de la masse réactionnelle ainsi que les données du transfert de chaleur de la paroi du réacteur.

La chaleur dégagée par la réaction est immédiatement évacuée par le caloporteur. Le flux de chaleur instantané à travers la paroi de verre est d'autant plus important que la différence de température entre la masse réactionnelle et le fluide caloporteur est importante. Cette différence de température est enregistrée, et peut également être convertie en puissance calorifique au moyen d'un étalonnage électrique du type résistance d'étalonnage plongeante.

Le flux de chaleur mesuré se traduit par l'équation suivante :

$$Q_{\text{flow}} = U.A (T_R - T_j)$$

Avec : Q_{flow} : Flux de chaleur [W]

U : coefficient de transfert thermique [$W/(m^2.K)$]

A : Aire de la surface d'échange [m^2]

T_R : température du milieu réactionnel [K]

T_j : température dans la double enveloppe [K]

Les données de base ainsi obtenues permettent de calculer la puissance de refroidissement nécessaire, d'effectuer une analyse de risque, de modéliser des réactions, ou en général, de calculer les cinétiques de réaction.

Le RC1 est constitué d'un réacteur à double enveloppe muni d'un couvercle, d'un agitateur à ancre, d'une sonde de température, d'une sonde d'étalonnage et dans certains cas, d'une alimentation.

L'huile de silicone, fluide caloporteur régulé en température, circule dans la double enveloppe du réacteur. Sa température t_j est continuellement saisie à l'aide d'un capteur de température à l'entrée du réacteur. Le thermostat comprend deux circuits d'huile : le circuit principal de chauffage et un circuit refroidi. Une vanne de régulation sépare les deux circuits. La température est régulée si nécessaire par le chauffage de l'huile ou par l'alimentation d'huile froide dans le circuit principal. Cette régulation extrêmement rapide de T_j maintient ainsi la température du contenu du réacteur à la température de consigne T_r . La rapide adaptation de la température de l'enveloppe T_j permet de dissiper rapidement par les parois du réacteur la chaleur de réaction produite. Ceci a lieu au cours de l'agitation et du dosage, lors de la régulation de la pression ou du pH et permet ainsi de réaliser en laboratoire des réactions chimiques et physiques, à l'échelle du litre et de façon proche de la pratique industrielle.

Pratiquement toutes les transformations chimiques et physiques fournissent ou absorbent de la chaleur. Ainsi par exemple, la température de la masse réactionnelle augmente lors d'une nitration, et la fusion d'un produit solide nécessite un apport de chaleur.

Le calcul du bilan de chaleur de la masse réactionnelle permet ainsi de déterminer immédiatement quand une réaction ou une transformation physique commence ou est terminée et comment elle est influencée par l'addition de réactifs ou de catalyseurs.

Le principe de mesure calorimétrique du RC1 est fondé sur la mesure continue de la différence de température entre la double enveloppe et le milieu réactionnel ($T_j - T_r$). La mesure de ces deux paramètres, reproductible et effectuée avec une très haute résolution, est la clé du calcul des données calorimétriques et constitue la base des informations sur le déroulement de la réaction, sur le dégagement de chaleur et sur la chaleur de réaction, de même que sur les propriétés de transfert de chaleur et sur les caractéristiques des substances.

Lors du calcul des flux de chaleur Q_r de la réaction, tous les termes peuvent être pris en compte ensembles ou séparément. En fonction du problème, la puissance de refroidissement nécessaire, la puissance calorifique pure de la réaction ou encore d'autres puissances calorifiques peuvent être directement déterminées. Le logiciel d'acquisition de données détermine après l'expérience le flux de chaleur spécifique C_p de la masse réactionnelle ainsi que d'autres informations calorimétriques importantes sur le procédé étudié.

4.1.1.2 Schéma de principe

Le schéma de principe du RC1 figure en annexe B, figure 4.1.1.1.

4.1.1.3 Déroulement d'une analyse sous un RC1

Le bilan de chaleur et le bilan massique sont la base de la calorimétrie de réaction. Le flux de chaleur à travers la paroi du réacteur dépend de trois facteurs :

- 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 . Il n'est pas constant et dépend des caractéristiques des substances ainsi que des paramètres spécifiques à l'appareil, tels que viscosité, vitesse de rotation de l'agitateur, température et constantes des substances du contenu du réacteur,
- la surface de transfert de chaleur A , c'est à dire la surface de la paroi du réacteur mouillée par la phase liquide. A est dépendant du volume de la masse réactionnelle et de la vitesse d'agitation.

4.1.1.3.1 Flux de chaleur mesuré

$$Q_{\text{flow}} = U.A (T_r - T_j)$$

Avec :

Q_{flow} :	flux de chaleur	[J/s = W]
T_r :	température du réacteur	[K]
T_j :	température du caloporteur dans le corps	[K]
U :	coefficient de transfert de chaleur	[W/m ² .K]
A :	surface d'échange active	[m ²]

Le produit du coefficient de transfert de chaleur par la surface de transfert de chaleur $U.A$ est déterminé par calibrage calorimétrique à l'aide d'un chauffage d'étalon électrique fournissant une puissance calorifique dans le réacteur. La puissance électrique est mesurée et mémorisée comme valeur expérimentale Q_c .

4.1.1.3.2 La chaleur libérée

La chaleur libérée par le chauffage étalon cause une différence de température entre la double enveloppe et le milieu réactionnel ($T_r - T_j$), sur la base de la relation :

$$U.A = Q_c / (T_r - T_j)$$

Une nouvelle valeur exacte de $U.A$ est calculée à chaque étalonnage et mise en mémoire avec les autres valeurs de mesure. Autant d'étalonnages que désirés peuvent être effectués pendant une expérience pour tenir compte des variations de $U.A$ apparaissant au cours de l'expérience. En général, on effectue un étalonnage au début de la réaction et un à la fin, mais également pendant une réaction si celle-ci n'est pas trop brève. A la fin de l'expérience, l'évolution de $U.A$ est calculée sur toute la durée ; les points mesurés servent de points de référence.

La base du calcul des données calorimétriques exactes est le calcul du bilan des flux de masse. Le système de référence est le contenu du réacteur.

4.1.1.3.3 Bilan massique

Masse réactionnelle au temps t = Somme de tous les dosages et prélèvements d'échantillons au temps t

Cette somme est obtenue par la saisie de tous les changements de poids des récipients, par exemple pendant les dosages, les régulations du pH ou la distillation. Les entrées effectuées manuellement dans le cas d'ajout ou de prélèvements manuels sont également prises en compte dans le calcul.

4.1.1.3.4 Bilan de chaleur

Puissance calorifique fournie = Accumulation + Puissance calorifique dissipée

4.1.1.3.5 Calcul de la chaleur de réaction : \dot{Q}_R

Le but premier de ce système est d'arriver à connaître la chaleur dégagée par la réaction. Afin de faciliter ce calcul, nous allons poser deux hypothèses de départ :

- Le réacteur est parfaitement agité : la température et la composition sont donc identiques en tout point du réacteur.
- Grâce à une circulation très rapide du réfrigérant, il n'y a pas de différence de température dans la double enveloppe.

Pour accéder à l'énergie de la réaction, il va nous falloir établir le bilan de puissance thermique instantanée. Le bilan de puissance est donné par cette équation :

$$\dot{Q}_R = \dot{Q}_{Flow} + \dot{Q}_{Accu} + \dot{Q}_{Loss} + \dot{Q}_{Inserts} + \dot{Q}_{Dos}$$

- \dot{Q}_R **Puissance thermique instantanée dégagée par la réaction.**
- $\dot{Q}_{Flow} = U.A.(T_R - T_J)$ **Puissance mise en jeu lors du transfert avec la double enveloppe.**
 T_J Température du réfrigérant,
 T_R Température du milieu
- $\dot{Q}_{Accu} = m_R.C_{pR} \cdot \frac{dT_R}{dt}$ **Puissance accumulée dans la masse réactionnelle.**
- $\dot{Q}_{Loss} = \alpha_c.(T_R - T_{amb})$ **Pertes par le couvercle.**
- $\dot{Q}_{dos} = m_{dos}.C_{pdos}.(T_R - T_{dos})$ **Puissance résultant de la différence de température entre l'alimentation et le milieu réactionnel.**
- $\dot{Q}_{Inserts} = m_i.C_{pi} \cdot \frac{dT_R}{dt}$ **Puissance accumulée par les éléments plongeant dans le milieu (agitateur, thermomètre ...).**

En considérant que :

- m_i masse des éléments plongeant effectivement dans le milieu réactionnel.
- les **éléments** plongeant dans le milieu réactionnel sont à la température T_R , température du milieu réactionnel.

Parmi toutes ces données, la seule qui nous est inconnue est le **coefficient de transfert global U**. Pour y accéder, il nous faut trouver une réaction dont nous connaissons **l'enthalpie** et qui ne modifie pas le milieu. Cette réaction est simulée par un simple chauffage à l'aide de la sonde d'étalonnage.

Le solvant est chargé dans le réacteur dans lequel un réactif A est dissout (si l'on considère la réaction $A + B \rightarrow C$ en présence d'un solvant). Ceci constitue le milieu réactionnel initial.

Le mélange réactionnel est chauffé pendant un certain temps avec une certaine puissance, l'énergie de cette réaction de chauffage est alors connue.

Le bilan est fait sur ce milieu en considérant que l'énergie dégagée par la réaction est égale à l'énergie apportée par le chauffage \dot{Q}_C .

Quelques composantes peuvent être éliminées, en particulier \dot{Q}_{dos} qui est **nulle** puisque aucun produit n'est ajouté pendant l'étalonnage.

\dot{Q}_{Inserts} , \dot{Q}_{Accu} , et \dot{Q}_{Loss} sont également négligés.

4.1.1.3.6 Le coefficient global d'échange : U

U est obtenu selon la relation :

$$U = \frac{\sum_{i1}^{i2} \dot{Q}_c}{A \sum_{i1}^{i2} (T_R - T_J)}$$

Le système d'acquisition de données fournit, sous forme d'un graphe, d'une part **l'échelon d'énergie** apportée par le chauffage et, d'autre part la différence de température ($T_R - T_J$), tout ceci en fonction du temps ($t_2 - t_1 =$ durée du chauffage). Les **étalonnages** permettent alors de calculer U, le coefficient de transfert global.

Le coefficient global de transfert obtenu est celui de la masse réactionnelle initiale. Or, celle-ci va évoluer au cours du temps entraînant par-là même la variation de U. Il sera donc nécessaire de refaire le même type de mesure à la fin de la réaction. **U est supposé varier linéairement avec le temps.**

Cette opération est effectuée sur la masse réactionnelle, avant et après réaction. L'hypothèse suivante consiste à supposer que U varie linéairement entre ces 2 valeurs limites. La valeur de U est connue à tout moment de la réaction.

La même démarche sera appliquée pour le calcul de la chaleur spécifique du milieu réactionnel C_{pR} . Dans le cas du calcul de C_{pR} , une rampe de température est appliquée au milieu réactionnel, par exemple 5°C sur 10 min.

Les variations de $\frac{dT_R}{dt}$ et ($T_R - T_J$) en fonction du temps sont alors enregistrées. Les valeurs de C_{pR} avant et après la réaction sont obtenues en effectuant un bilan en début et en fin de rampe.

Pouvant enfin calculer chaque terme du bilan, on peut avoir accès à l'énergie de la réaction ΔH_R . Il est à noter que tous ces calculs sont effectués par le logiciel d'exploitation du RC 1.

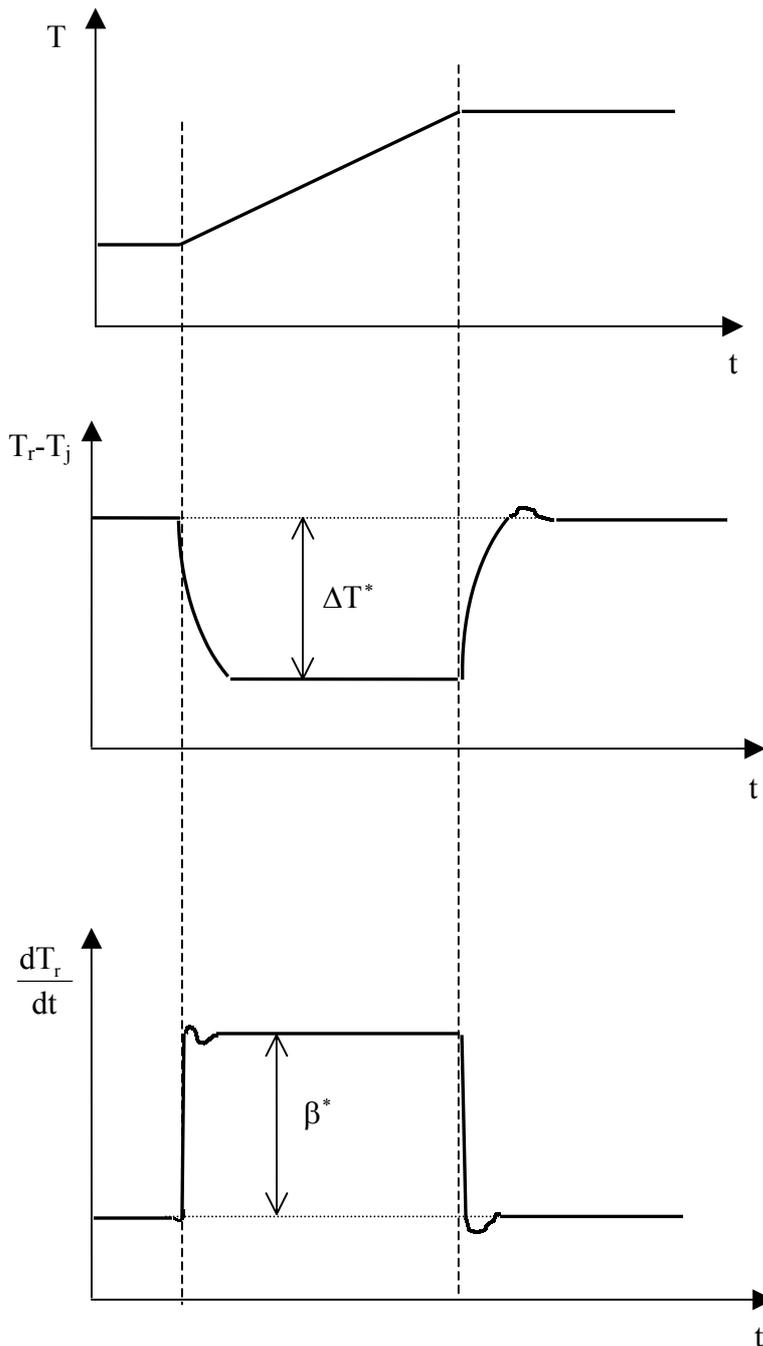
4.1.1.3.7 Capacité calorifique de la masse réactionnelle C_{pR}

Comme pour l'étalonnage précédent, une mesure de capacité calorifique C_p du milieu avant et après réaction est effectuée.

La variation de C_{pR} est ensuite considérée linéaire entre les 2 valeurs limites.

Le C_p peut être tiré d'une variation de température opérée de la façon suivante. Il s'agit d'imposer au milieu de suivre une rampe de température de 5°C en 10 min. Afin d'augmenter la précision de cette mesure, une rampe montante suivie d'une rampe descendante sont réalisées.

Les schémas suivants illustrent ces opérations :



Grâce au bilan thermique, l'équation suivante est obtenue en négligeant Q_{dos} et Q_{loss} :

$$C_{pR} = \frac{U A \Delta T^* - m_i C_{pi} \beta^*}{m_R \beta^*}$$

L'ensemble de ces calculs est effectué par le logiciel d'exploitation du RC 1.

4.1.1.3.8 La température adiabatique : ΔT_{ad}

La montée en température adiabatique est donnée par la relation suivante, découlant de la connaissance des valeurs de ΔH_R et de C_{pR} :

$$\Delta T_{\text{ad}} = \Delta H_R / C_{pR}$$

Avec : ΔT_{ad} : Température adiabatique du milieu réactionnel

ΔH_R : Chaleur de la réaction [J/kg]

C_{pR} : Capacité calorifique du milieu réactionnel [J/(kg.K)]

La valeur de la montée en température adiabatique permettra d'accéder à la température maximale atteinte par la masse réactionnelle, MTSR, en cas de panne de refroidissement.

$$\text{MTSR} = \Delta T_{\text{ad}} + T_p$$

Avec : T_p température de la réaction normale [K]

ΔT_{ad} : Montée en température adiabatique [K]

La valeur de MTSR est nécessaire à l'estimation du caractère critique d'une réaction. En effet, pour évaluer la dangerosité d'une réaction, la valeur du MTSR peut être comparée à la valeur de la température d'ébullition de la masse réactionnelle.

Selon la position respective de ces trois données, la conduite d'une réaction est considérée assumable ou bien à rejeter.

4.1.1.3.9 Exploitation des courbes

Les courbes traduisant ces équations sont placées en annexe B, figures 4.1.1.2 et 4.1.1.3.

Ces courbes traduisent la réaction suivante réalisée à 0 °C :



Le produit A et le toluène sont chargés dans le réacteur. Le produit B est alors ajouté. La figure 4.1.1.2 placée en annexe B montre le thermogramme de l'expérience réalisée dans un calorimètre de réaction de type RC1.

La première courbe exprime l'addition du réactif B dans le milieu contenant déjà A et le toluène. On constate que jusqu'à environ 1275 minutes, le réactif B réagit avec le milieu et qu'au delà de ce temps, il y a accumulation du produit B dans le milieu.

La dernière courbe permet de calculer le taux de produit accumulé, X_{accu} . En effet, le thermogramme $\Delta H_r = f(t)$ indique que 65 % de la chaleur de réaction est accumulée, soit $X_{\text{accu}} = 0,65$.

La chaleur de réaction accumulée à la fin de l'ajout de B est alors :

$$\Delta h_{\text{accu}} = 234\,000 \text{ J.kg}^{-1} = 0,65 \times 360\,000 \text{ J.kg}^{-1}$$

La montée adiabatique en température due à la chaleur de réaction accumulée est :

$$\Delta T_{\text{ad}} = -\Delta H_r / C_p$$

Or C_p toluène = 1760 J.K⁻¹.Kg⁻¹

Donc $\Delta T_{\text{ad}} = 234\,000/1760 = 133 \text{ }^\circ\text{C}$

La température maximale pouvant être atteinte par la réaction de synthèse ou **MTSR**, en cas de panne de refroidissement à la fin de l'addition de B :

$$\text{MTSR} = T_p + \Delta T_{\text{ad}} = 0 + 133 = 133 \text{ }^\circ\text{C}$$

En réalité, cette température ne peut pas être atteinte, car le point d'ébullition du toluène est de 110 °C dans le cas où la masse de toluène est maintenue dans le réacteur (fonctionnement à reflux).

4.1.1.4 Limites de la méthode

Le RC1 fournit des informations calorimétriques telles que :

- le commencement et la fin de la réaction,
- la quantité de chaleur produite ou consommée,
- la capacité de refroidissement nécessaire,
- les effets de mélange, de changement d'état,
- la chaleur spécifique,
- le comportement adiabatique du système,
- le transport de matière et de chaleur dus aux effets d'agitation et de viscosité.

Le RC1 présente l'avantage de fournir des données qualitatives et quantitatives sur la réaction mise en œuvre. D'un point de vue quantitatif, il est obtenu des données thermiques (température de réaction en fonction du temps, flux de chaleur en fonction du temps, enthalpie de réaction et élévation adiabatique de température), des données cinétiques (vitesse de réaction, constante de vitesse et énergie d'activation), des données de transfert de chaleur (coefficient de transfert de chaleur, coefficient de film interne, puissance de refroidissement nécessaire à l'échelle industrielle) ainsi que des données physico-chimiques (chaleur spécifique, pression de vapeur, équilibre binaire vapeur/liquide et valeurs de solubilité).

La remarque qui peut toutefois être faite sur le principe de mesure du RC1 concerne les pertes de chaleur par le couvercle. En effet, le réacteur est maintenu à température constante grâce à la double enveloppe et à l'huile de silicone qui y circule. Les pertes de chaleur à travers les parois du réacteur sont négligeables. Par contre, le couvercle est dénué de tout système de calorifugeage. On peut supposer que le bilan thermique sur le RC1 est légèrement faussé par ce phénomène.

4.1.2 Simular

4.1.2.1 Théorie

Le SIMULAR est un réacteur calorimétrique dont le principe est globalement semblable à celui du RC1.

La principale différence entre le SIMULAR de HEL et le RC1 de METTLER repose sur la compensation de puissance que propose le SIMULAR.

L'analyse thermique par compensation de puissance est une méthode basée sur l'envoi d'une réponse électrique sous forme de puissance électrique, à une variation de température du milieu étudié. Pour ce faire, une sonde de température est immergée dans le milieu réactionnel étudié et à chaque variation de température du milieu enregistrée, cette sonde envoie une impulsion électrique équivalente à la variation enregistrée vers le régulateur de température du milieu qui s'adapte afin de maintenir la température constante et égale à la consigne. Ce message donne la quantité de chaleur dégagée lors de l'exothermie.

Outre le principe de mesure par compensation de puissance, le SIMULAR permet également d'effectuer des analyses calorimétriques par flux de chaleur (méthode plus classique) ainsi que de la calorimétrie au reflux.

Le SIMULAR étant un calorimètre relativement proche du RC1 de par sa conception, seuls les points divergent seront détaillés. Pour le reste, il conviendra de se référer à la description faite pour le RC1 aux paragraphes 4.1.1.3 et 4.1.1.4 précédents.

4.1.2.2 Schéma de principe

Le schéma de principe de la calorimétrie par compensation de puissance représentative du calorimètre réactionnel SIMULAR est placé en figure 4.1.2.1, annexe B à la fin de ce rapport.

4.1.2.3 Interprétation des résultats – Exploitation des courbes

Le déroulement et l'interprétation des courbes étant semblables à ceux observés lors du déroulement d'une expérimentation avec le RC1, ces descriptions n'ont pas été reprises dans ce paragraphe.

Il a été jugé intéressant de comparer les courbes obtenues par le SIMULAR, et exprimant la calorimétrie par flux de chaleur, à celle traitant de la calorimétrie par compensation de puissance. Ces courbes figurent respectivement en 4.1.2.2 et 4.1.2.3 de l'annexe B.

4.1.2.3.1 Mode flux de chaleur

La courbe obtenue en mode de flux de chaleur met en évidence les différentes étapes du déroulement de l'expérience.

En effet, avant que ne soit coulé le réactif, une étape de calibration est effectuée vers 140 min. A partir de 140 min, le réactif est introduit dans le milieu réactionnel (courbe « Feed »). Le graphe enregistre la diminution de la température de l'huile dans la double enveloppe en réponse à l'augmentation de la température dans le milieu réactionnel suite au dégagement de chaleur de la réaction. L'huile doit ainsi permettre le maintien à peu près constant de la température dans le réacteur.

Puis, dès lors que la coulée de réactif a cessé vers 250 min, la courbe « Feed » devient une droite. Simultanément, on observe une augmentation de la température de l'huile de la double enveloppe répondant à la baisse de température dans le milieu réactionnel, soit à la fin de la réaction.

4.1.2.3.2 Mode compensation de puissance

D'après la courbe obtenue en mode compensation de puissance, il apparaît que la température dans le réacteur est parfaitement maintenue constante tout au long de l'expérience.

Le réactif est introduit vers $t=50$ min ce qui se traduit sur le graphe par une diminution de la puissance de chauffe de la résistance, courbe « Heater Power ».

Dès que l'addition cesse soit à $t=125$ min, la courbe « Heater Power » croît pour se stabiliser vers 220 °C. A travers ce graphe, il apparaît clairement que le flux de chaleur de la réaction observée lors de l'addition du réactif est compensé par la puissance de la résistance de chauffe.

4.1.2.3.3 Comparaison des deux modes

La comparaison des deux modes d'analyse cités précédemment, mode en flux de chaleur et mode à compensation de puissance se fait par comparaison du comportement du milieu réactionnel et de la stabilité de la ligne de base obtenus. Cette comparaison s'effectue à partir de la courbe traduisant les variations de la température du milieu réactionnel nommé « Reactor Temp ».

Il apparaît que sous le mode flux de chaleur, la ligne de base enregistre des fluctuations autour de 45 °C.

Au contraire, en mode compensation de puissance, la température du milieu réactionnel semble être parfaitement maintenue à 40 °C tout au long de l'enregistrement.

A l'issue de ces remarques, il semble que le mode par compensation de puissance propose une régulation plus précise de la variation de température dans le milieu réactionnel.

S'agissant de courbes expérimentales obtenues par le fournisseur du SIMULAR et compte tenu du peu d'informations récoltées à son sujet, il semblerait un peu hâtif de conclure à une analyse plus précise des quantités de chaleur dégagées lors d'une réaction en mode compensation de puissance.

4.1.2.4 Limites de la méthode

La sonde qui est immergée dans le milieu doit pouvoir être suffisamment puissante et rapide pour envoyer une réponse correspondant à l'information enregistrée. Cela suppose que dans le cas d'une exothermie forte et rapide, la sonde doit envoyer un message électrique (puissance électrique) important ce qui implique aussi que la puissance dégagée par la sonde est importante et que la sonde s'échauffe et dégage de la chaleur autour d'elle. Ce phénomène donne lieu à des accumulations ponctuelles de produits sur la sonde et un échauffement du milieu réactionnel.

De plus, pour que l'information soit la plus précise possible, la réponse doit être rapide ce qui suppose une sonde très sensible.

L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait que la sonde permettant la compensation de puissance peut venir perturber le milieu réactionnel en l'échauffant. Le bilan thermique de l'appareil est donc faussé.

L'avantage revendiqué par le constructeur de cet appareil repose sur le gain de temps de l'analyse et sur l'absence d'étapes de calibration avant et après le déroulement de la réaction afin de déterminer les valeurs U.A et C_p du milieu réactionnel comme c'est le cas des analyses par flux thermique.

4.1.3 DRC

4.1.3.1 Théorie - Principe

Le DRC est basé sur le principe simple de l'analyse thermique différentielle qui mesure, en continu, une différence de température ΔT entre un réacteur de mesure et un réacteur de référence. Le réacteur de mesure est le siège de la réaction à étudier. Le réacteur 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 calorimétriques sont deux ballons à double enveloppe connectés en parallèle. Dans les doubles enveloppes circule un fluide caloporteur qui permet de travailler à une température définie par l'expérimentateur. Ce mode expérimental est appelé mode isopéribolique, c'est à dire que l'environnement est à température constante.

Les deux ballons présentent les mêmes caractéristiques en terme d'agitation, de forme ou encore de débit de bain thermostaté.

La différence de température, mesurée à l'aide de sondes de Platine entre le mélange réactionnel et la référence, est 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. Un simple étalonnage de l'appareil par Effet Joule avant et après la réaction permet de connaître le produit du coefficient de transfert par la surface d'échange, UA.

Comme pour tout réacteur de laboratoire, à tout moment, il est possible de suivre visuellement l'évolution d'une réaction dans le réacteur. La technique utilisée s'associe à un traitement des données qui permet de calculer les capacités calorifiques des solvants avant une réaction chimique et d'obtenir la capacité calorifique du mélange durant et après la réaction.

4.1.3.2 Paramètres obtenus

Le DRC permet, en mode isotherme, la mesure de paramètres caractérisant le déroulement d'une réaction tels que :

- la chaleur de la réaction ΔH ,
- le taux de conversion en fonction du temps,
- la chaleur spécifique des réactifs,
- la chaleur spécifique du mélange à la fin de la réaction,
- la valeur du ΔT adiabatique.

L'innovation importante apportée par le DRC est de pouvoir mesurer simultanément la chaleur d'une réaction et la capacité calorifique du mélange réactionnel. Il est également possible de suivre la variation de capacité calorifique pendant la réaction chimique.

Connaissant la chaleur de réaction et la capacité calorifique, la détermination de l'élévation de température ΔT en mode adiabatique peut ainsi être faite.

Bien que cela ne soit pas toujours envisageable, il est toutefois possible d'évaluer le Q_{dos} correspondant à la chaleur due à l'introduction d'un réactif à une température différente de celle du milieu. Ceci permet de ne pas être obligé de thermostatier le liquide ajouté.

4.1.3.3 Schéma de principe

Le schéma de principe du DRC est présenté à la figure 4.1.3.1 en annexe B.

4.1.3.4 Manipulation - Interprétation des résultats

Compte tenu de la très récente mise sur le marché du DRC (1^{er} trimestre 2000), il existe peu d'informations recensées dans la littérature concernant le déroulement et l'interprétation d'expériences réalisées dans un DRC. Les informations suivantes proviennent de la Société SETARAM qui est chargée de la commercialisation du DRC.

Cet appareil a été développé par la Société AVENTIS, sur son site de NEUVILLE/SAONE.

4.1.3.4.1 Déroulement de l'expérience

Les caractéristiques du DRC ont été mises en évidence à travers l'exemple d'une réaction classique du type :



100 ml du réactif A sont introduits respectivement dans le ballon du milieu réactionnel puis dans le ballon de référence.

Un premier phénomène par Effet Joule d'intensité 5 W pendant 900 secondes se produit. Puis la ligne de base revient à zéro. Le réactif B est alors introduit lentement dans le réacteur au moyen d'une burette. Lorsque la réaction est terminée, un second phénomène par Effet Joule se produit, de même intensité et de même durée (5 W et 900 s).

Les caractéristiques de la réaction déroulée sont détaillées dans le tableau suivant :

Température de réaction	50 °C
Effet Joule	Puissance : P = 5 Watts Durée : t = 900 s
Réactif A	<i>Anhydride acétique</i> MM = 102,1 g/mol C _{p,rA} = 0,448 cal/g.K V _{rA} = 100 ml m _{rA} = 108,0g
Réactif B	<i>Méthanol</i> MM = 32,0 g/mol C _{p,rA} = 0,608 cal/g.K V _{rA} = 20 ml m _{rA} = 15,6g

Tableau 2 : Caractéristiques de la réaction de démonstration du DRC

Les résultats de cette réaction sont déroulés dans le paragraphe suivant.

4.1.3.4.2 Exploitation des résultats

La courbe qui est présentée en figure 4.1.3.2, annexe B correspond à celle obtenue à l'issue de l'expérience. Cette courbe sera exploitée afin d'en ressortir les informations attendues telles que la chaleur de la réaction, la capacité calorifique du produit de la réaction (mélange) et la valeur du Q_{dos} c'est à dire la chaleur apportée par le réactif introduit.

4.1.3.4.2.1 Calibration par Effet Joule

La courbe située en figure 4.1.3.3, annexe B représente les étapes de calibration effectuées avant et après la réaction d'addition du second réactif.

Etape de calibration précédant la réaction :

Une puissance électrique P de 5 Watts est créée pendant une durée déterminée t de 900 s à l'aide d'une résistance immergée dans le réacteur contenant le milieu réactionnel. La différence de température entre le ballon de référence et le milieu réactionnel est mesurée. Les deux pics encadrant le pic de décomposition de la réaction, observés sur la courbe, sont intégrés. Leur rapport fournit la sensibilité S₁ de l'appareil avant la réaction selon l'équation suivante :

$$S_1 = 1142,5 \text{ } ^\circ\text{C.s} / 2989,0 \text{ J} = 0,382 \text{ } ^\circ\text{C/W}$$

Etape de calibration succédant la réaction :

La même opération est effectuée après la réaction.

La sensibilité calculée est alors S₂ :

$$S_2 = 960,2 \text{ } ^\circ\text{C.s} / 2989,0 \text{ J} = 0,321 \text{ } ^\circ\text{C/W}$$

On note que la sensibilité observée après la réaction est plus faible que celle qui la précède. Cette différence s'explique par le fait que le niveau (le volume) dans le réacteur augmente suite à l'addition du second réactif.

La sensibilité moyenne de la réaction est de 0,382 °C/W.

4.1.3.4.2.2 Détermination du Cp du mélange

Durant la phase de calibration (courbe 4.1.3.4 annexe B), la réponse du DRC est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta T = \Delta T_0 + P \times S [1 - e^{-t/\tau}]$$

Avec : $\tau = (m_c \times C_{pc} + C_{pi}) \times S$

Et : ΔT_0 réponse de la DRC avant la calibration [°C]

P puissance dissipée au court de la calibration [W]

S sensibilité de la DRC [°C/W]

t temps [s]

τ réponse de la DRC [s]

m_c masse de réactif [g]

C_{pc} chaleur spécifique du produit [J/(g.K)]

C_{pi} capacité de chaleur des inserts (agitateur, sondes ...) [J/(g.K)]

On obtient alors la valeur du C_{pc}, chaleur spécifique de la réaction :

$$C_{pc} = (\tau/S - C_{pi})/m_c \quad (1)$$

L'effet Joule est produit par application d'une puissance constante de 5 Watts pendant 900s. En réalité on applique un effet Joule avant et après la réaction.

La courbe obtenue par la DRC est affichée en fonction du temps.

Le pic DRC est intégré et la valeur de la réponse temps τ est automatiquement déterminée.

Pour la première calibration, on utilise l'équation (1) précédente où S, m_r (masse du réactif) et C_{pr} (capacité calorifique du réactif) sont connus et on calcule C_{pi}. Pour la seconde calibration, l'équation (1) est à nouveau utilisée et cette fois-ci, C_{pi} est connue et on peut ainsi calculer C_{pc}.

4.1.3.4.2.3 Détermination du Qdos – Puissance Thermique résultant de la différence de température entre l'alimentation et le milieu réactionnel

La valeur du Qdos est obtenue à partir de l'équation suivante et de la courbe présentée en annexe B, figure 4.1.3.5.

$$Q_{dos} = m_r \cdot C_{pr} \cdot (T_m - T_{dos})$$

Avec : Cpr la chaleur calorifique de réactif introduit [J/(g.K)]

Tdos la température d'introduction du réactif [K]

Tm la température de la réaction (du milieu) [K]

mr la masse de réactif introduit [g]

Tous ces éléments étant connus alors connus à cette étape de l'interprétation, on peut alors calculer Qdos.

4.1.3.4.2.4 Détermination de ΔH

Le pic de réaction obtenu avec le calorimètre réactionnel DRC est intégré afin d'obtenir l'aire correspondante. La courbe citée est placée en annexe B, courbe 4.1.3.6.

La valeur de la chaleur de réaction est obtenue par la division de la surface du pic (aire) par la sensibilité du DRC avant et après la réaction :

$$Q = A / S_{moy}$$

Avec : Q : chaleur de la réaction [J]

A : aire de la surface du pic [m²]

S_{moy} = (S1 + S2)/2

Qdos corrigé et noté Qcor est donné par l'équation suivante :

$$Q_{cor} = Q - Q_{dos}$$

4.1.3.5 Limite de la méthode

4.1.3.5.1 Caractéristiques

Les caractéristiques et diverses options du DRC sont résumées dans le tableau suivant :

Domaine de température	de – 80°C à 150 °C
Pression d'utilisation	P atmosphérique
Capacité des ballons	100, 250, 500 ml
Matériau des ballons	Pyrex
Vitesse d'agitation	50 à 1000 tr/min
Système de dosage	Ampoule cylindrique de 50 ml
Sondes	Sonde de platine de 100 Ω gainée Tantale Sonde Effet Joule pH-mètre
Cryothermostat	Contrôle de T à +/- 0,01 °C

Tableau 3 : Caractéristiques du DRC

L'étalonnage est réalisé par dissipation, ou Effet Joule, dans le mélange d'une puissance thermique constante pendant un temps contrôlé. La température du liquide s'élève alors pour atteindre une valeur d'équilibre qui va être déterminée par le bilan de flux de chaleur, ce qui va permettre d'accéder à la capacité calorifique du mélange réactionnel.

4.1.3.5.2 Applications

Le DRC peut être utilisé quotidiennement dans les laboratoires de développement, d'optimisation ou de sécurité des procédés.

Ce réacteur calorimétrique effectue le bilan thermique de la réaction engagée à un instant t . Contrairement au RC1, cet appareil fournit un bilan thermique ponctuel et non pas un bilan thermique continu de la réaction mise en œuvre.

D'autre part, le DRC ne permet pas de mettre en évidence les phénomènes d'accumulation lors de la réaction et ne permet pas non plus les réactions au reflux.

4.2 ETUDE DES REACTIONS DE DECOMPOSITION

4.2.1 Calorimétrie pseudo-adiabatique

4.2.1.1 Phi-Tec

La Société commercialisant le PHI-TEC propose deux versions de l'appareil, le PHI-TEC I et le PHI-TEC II.

La différence entre ces deux appareils réside sur la valeur du facteur PHI, défini au paragraphe 1.3.1 de ce rapport, et sur l'étendue de leurs applications respectives. Après un bref descriptif de ces deux appareils, l'étude portera essentiellement sur le PHI-TEC II.

◆ *Le PHI-TEC I*

Cet appareil est un calorimètre adiabatique accéléré pour le screening des réactions incontrôlées. Pour un pré – balayage rapide de solides, liquides ou solutions, le PHI-TEC I fournit une méthode peu coûteuse pour l'évaluation de l'exothermicité des réactions incontrôlées. L'appareil fournit des données sur le début de l'exothermie, la chaleur de la réaction, la progression de la température adiabatique et celle de la pression ainsi que la cinétique de réaction. Les valeurs du facteur PHI de cet appareil sont comprises entre 1,5 et 2. Cet appareil peut être adapté pour se transformer en PHI-TEC II afin d'obtenir des valeurs de facteur PHI plus faibles.

◆ *Le PHI-TEC II*

Le PHI -TEC II est un calorimètre permettant l'étude détaillée des réactions autres que les réactions désirées et plus particulièrement les réactions incontrôlées ou consécutives à un emballement de réaction.

Le PHI - TEC II est un calorimètre adiabatique contrôlé par un ordinateur. Le PHI TEC est suffisamment petit pour être placé sur une paillasse classique de laboratoire de chimie tout en restant encore capable de simuler le comportement de réacteur chimique à grande échelle. Le facteur ϕ de certaines cellules tests employées peut descendre à 1,04 et atteindre jusqu'à 1,5.

Le PHI – TEC II permet l'étude des réactions exothermiques sous des conditions expérimentales identiques à celles rencontrées à l'échelle industrielle et ce à partir d'échantillons compris entre 10 ml et 100 ml. Les informations concernant la cinétique et la thermodynamique des réactions incontrôlées peuvent aussi être obtenues.

A partir du moment où les réactions sont menées sous des conditions identiques à celles utilisées à l'échelle industrielle, aucune extrapolation ou modélisation complexe n'est nécessaire.

Le dimensionnement des systèmes externes des procédés (évents, soupapes) utilisant la méthode du DIERS constitue une application importante du PHI-TEC II. Le même appareil peut être utilisé comme calorimètre adiabatique de haute précision, permettant par exemple l'étude de réaction chimique et des températures "ONSET", température de départ des réactions exothermiques.

4.2.1.1.1 Principe – Théorie

Le PHI-TEC II est un calorimètre adiabatique de laboratoire qui peut être utilisé à la fois pour le screening de réaction chimique avant leur développement industriel, leur vente ou leur transport ainsi que pour le dimensionnement des systèmes de sûreté. Cet appareil est une extension de l'ARC développé dans les années 1970 et du VSP développé dans les années 1980 par le DIERS, Design Institute for Emergency Relief Systems [10].

Cet appareil est composé d'une petite cellule de test entourée d'une série de résistances de chauffe électriques, placées à l'intérieur d'une grande enceinte en acier inox sous pression. L'échantillon est placé dans la cellule de test et chauffé jusqu'à ce qu'une réaction soit détectée. Les températures et les pressions de réaction sont suivies sur écran par un ordinateur ainsi que la résistance de chauffe utilisée pour suivre la température de l'échantillon afin de créer des conditions adiabatiques.

Le PHI-TEC II utilise des cellules de test à parois très fines si bien que la capacité thermique de la cellule est très faible en comparaison à celle de l'échantillon.

Cela signifie que les données de la réaction de décomposition fournies expérimentalement peuvent être plus facilement traduites à l'échelle industrielle.

L'utilisation de cellules de tests à parois fines est rendue possible par l'application d'une pression externe à l'azote. Ceci compense leur manque de résistance.

La pression imposée varie automatiquement au cours de la réaction de décomposition pour maintenir une résistance constante.

Le PHI-TEC II est suffisamment sensible pour détecter les progressions de la réaction à 0,02 °C/min, et suffisamment puissant pour suivre la réaction au-delà de 200 °C/min. L'appareil permet l'analyse d'échantillons dont la masse est inférieure à 10 grammes et jusqu'à une masse supérieure à 80 grammes tout en prenant en compte l'addition de produits chimiques comme par exemple un catalyseur, à n'importe quel moment de l'expérience.

L'appareil peut être utilisé à la fois pour le screening des réactifs chimiques et aussi pour l'évaluation des événements adaptés.

Le PHI-TEC II peut être équipé d'installations optionnelles qui peuvent également faire l'objet d'une évaluation comme par exemple l'adaptation d'une enceinte permettant de récupérer les gaz de la réaction. Il est également possible d'évaluer la quantité de gaz ainsi récupérée.

Le PHI-TEC est suffisamment compact pour tenir sous une hotte de paillasse.

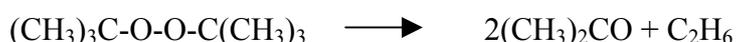
4.2.1.1.2 Schéma de principe

Le schéma de principe du PHI TEC II est placé en figure 4.2.1.1, annexe B.

4.2.1.1.3 Interprétation des résultats

4.2.1.1.3.1 Courbes expérimentales

La réaction de décomposition suivie par le PHI TEC et retenue pour cette étude est celle du DTBP à 20 % dans le toluène :



Le test qui a été suivi par le PHI TEC est du type HWS, soit Heat-Wait-Search, Chauffage-Pose-Balayage. La cellule de test employée est en acier inoxydable, de volume égal à 130 cm³ et équipé d'un agitateur magnétique.

Le tableau suivant résume les paramètres et conditions de l'expérience menée.

DTPB	12,25 g
Toluène	48,98 g
Température initiale	110 °C
Température maximum	250 °C
Pression maximum	100 bar
Limite de détection	0,02 K/min
Cp réactifs	2,1 J/g.K
Facteur ϕ	1,1

Tableau 4 : Paramètres et conditions retenus pour l'étude de la réaction de décomposition du DTBP dans le toluène

D'après les résultats fournis par le module d'acquisition de données, les valeurs suivantes ont été enregistrées :

Température ONSET	110 – 120 °C
Température finale	230 – 245 °C
Vitesse maximum d'auto -échauffement	250- 270 °C/min

Les données qui ont été calculées sont les suivantes :

Enthalpie de réaction ΔH	= 250 – 260 J/g (produit)
Energie d'activation E_a	= 155 – 165 kJ/mol
Ordre de la réaction n	= 1

La figure 4.2.1.2 placée en annexe B, représente le suivi de la température de décomposition du produit (en °C) en fonction du temps en secondes. Cette courbe permettra d'obtenir les valeurs de la chaleur de la réaction ΔH_R .

A travers cette courbe, il apparaît que la température augmente rapidement entre 0 et 1000 secondes et qu'ensuite, jusqu'à $t = 10000$ secondes, elle reste à peu près constante et égale à 125 °C avant d'augmenter à nouveau très rapidement pour atteindre une température de près de 250 °C.

Cette dernière phase, à $T = 150$ °C et $t > 10\ 000$ secondes correspond à la réaction de décomposition du DTBP dans le toluène.

La figure 4.2.1.3 placée en annexe B donne quant à elle, des informations sur la cinétique de la réaction de décomposition.

La courbe $\ln k = f(-1000/T)$ est une droite, on en déduit donc qu'il s'agit d'une réaction du premier ordre. L'ordre de la réaction et la valeur de l'énergie d'activation E_a sont également calculés par le module d'acquisition de données.

Les figures 4.2.1.4 et 4.2.1.5 placées en annexe B comparent d'une part l'influence du facteur PHI sur la sensibilité de l'enregistrement d'une décomposition et montre d'autre part l'augmentation simultanée de la température et de la pression au cours de la réaction.

D'après la figure 4.2.1.4, il apparaît en effet, que pour des valeurs de PHI élevées, $\varphi = 2,47$ par exemple, une décomposition peut ne pas être détectée alors qu'elle apparaît dès les premières minutes d'une réaction lorsque la cellule de test a un PHI proche de 1.

4.2.1.1.3.2 Acquisition de données

Le module d'acquisition de données permet le contrôle en continu d'un certain nombre de paramètres tels que la température du milieu réactionnel, la pression dans la cellule, la vitesse de montée en température dans la cellule, etc..

Différentes courbes peuvent être obtenues :

- T et P en fonction du temps,
- (dT/dt) en fonction de la température,
- (dP/dt) en fonction de la température,
- $\ln k$ en fonction de $(-1000/T)$ avec T en K.

4.2.1.1.4 Limite de la méthode

Le tableau suivant recense les principales caractéristiques du PHI TEC.

Température	0 – 500 °C
Pression	0 – 140 bar
Sensibilité de la détection	0,02 °C/min
Puissance de la détection	100 – 200 °C/min
Volume	10 – 115 ml
Quantité de produit	5 – 120 g
Nature des cellules de test	Verre - inox

Tableau 5 : Caractéristiques du PHI TEC

- Un des inconvénients du PHI TEC est la fragilité des cellules de test. En effet ces cellules sont difficilement réutilisables dans le cas où le produit testé a pollué la cellule ou bien encore si la cellule a été détruite lors de l'essai. La destruction de la cellule de test peut venir endommager le reste de l'appareil et notamment altérer son caractère adiabatique ou détruire les capteurs.
- Le coût élevé des cellules de test oblige l'utilisateur à réaliser des tests de screening préliminaire à l'analyse par le PHI TEC.
- La valeur du facteur Phi varie suivant la nature des cellules utilisées. Pour des cellules fonctionnant sous pression la valeur du φ est élevée, proche de 2 ce qui constitue une perte significative de l'adiabaticité.
- Le nettoyage des cellules de test est difficile, voire impossible, suivant le produit introduit ou les conditions subies lors de l'analyse.

4.2.1.2 VASE DEWAR fermé

4.2.1.2.1 Théorie

La technique pseudo-adiabatique de mesure en vase DEWAR étanche est ancienne et est mise en œuvre dans la plupart des laboratoires de sécurité des procédés de l'industrie chimique. Elle était utilisée autrefois 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. Plus récemment, ces appareils sont utilisés pour simuler les emballements thermiques afin d'obtenir l'information expérimentale nécessaire pour le calcul d'événements. Pour cet usage, les appareils performants sont ceux dont le coefficient d'adiabaticité est le plus faible.

Les essais sont menés en vase Dewar fermé, étanche, en acier inoxydable ou en verre. Après que le produit à tester ait subi des tests préalables en autoclave et en ATD, l'échantillon étudié, d'environ 100 gr, est placé dans un vase DEWAR étanche d'un volume de 1 litre en acier inox ou en verre.

Le vase est chauffé dans un four où l'ensemble peut être agité. Cette méthode donne également la possibilité de couler un réactif au cours de l'essai alors que le Dewar est fermé et porté à la température désirée.

Le vase Dewar est porté à une température déterminée au préalable par les résultats ATD, cela pour permettre le démarrage de la décomposition exothermique. 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. La température du four est asservie à la température de l'échantillon pour limiter les pertes thermiques extérieures.

La température et la pression sont enregistrées. Les vitesses d'augmentation de la température et de la pression seront relevées sur l'enregistrement. La pression dans l'appareil augmente :

- par l'effet de la température sur la tension de vapeur de l'échantillon,
- par la production de gaz de décomposition incondensable.

Cette technique pseudo - adiabatique permet de mettre en évidence un phénomène d'emballement thermique et de déterminer le flux thermique et la vitesse de production de gaz au cours de l'emballement, de préciser la température à laquelle la décomposition est détectée par l'analyse des enregistrements.

4.2.1.2.2 Schéma de principe – Description de l'appareil

Il a été mis au point une technique utilisant un vase DEWAR en acier inoxydable vendu dans les grandes surfaces sous la marque Camping Gaz. Il s'agit d'un matériel d'usage domestique. Sur le col de ce vase DEWAR, 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 bar.

Le schéma de principe du vase DEWAR tel qu'il est expliqué ici, est placé en annexe B, figure 4.2.2.1, à la fin du document.

Le vase DEWAR est chauffé dans un four dont la température peut être réglée pour être égale à la température de l'échantillon, afin d'établir des conditions pseudo-adiabatiques. L'ensemble four + vase DEWAR est montée sur une balancelle pour permettre le secouage de l'appareil. L'appareil est placé dans une enceinte résistant aux explosions.

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.

Des vases DEWAR en verre peuvent également être utilisés dans le cas où la présence de paroi métallique n'est pas tolérée. Cependant, le coefficient d'adiabaticité d'essais en vase DEWAR en verre est élevé, de l'ordre de 1,8.

4.2.1.2.3 Interprétation des résultats

4.2.1.2.3.1 Aspect thermodynamique

Si l'on porte la pression dans l'appareil, corrigée de la pression des inertes, en échelle logarithmique en fonction de la température en échelle $1/T(^{\circ}\text{K})$, on obtient :

- à basse température, la courbe de tension de vapeur,
- à température supérieure à la température où la décomposition est détectée, une autre courbe qui peut être une droite représentant une loi de tension de vapeur différente de la première.

L'intersection de ces deux courbes donne la température à laquelle le début de décomposition thermique est mesuré en vase Dewar.

La courbe correspondant à cette interprétation figure en annexe B figure 4.2.2.2.

La variation de température au cours du temps permet de calculer l'exothermie de la réaction ou de la décomposition et si l'on connaît la capacité calorifique de l'échantillon examiné et la capacité calorifique apparente du vase Dewar, il est possible de déterminer la chaleur de réaction dans les conditions opératoires de l'essai.

4.2.1.2.3.2 Aspects cinétiques

L'enregistrement de la température et de la pression dans l'appareil permet de déterminer la vitesse d'augmentation de la pression dP/dt et la vitesse d'augmentation de la température dT/dt .

Si l'on suppose que la phase gazeuse a un comportement de gaz parfait, il est possible de déterminer simplement la vitesse de production de gaz :

$$\begin{aligned} P \cdot V_{\text{DEWAR}} &= n \cdot RT \\ \frac{dn}{n} &= \frac{dP}{P} - \frac{dT}{T} \\ \frac{dn}{dt} &= n \left[\frac{1}{P} \times \frac{dP}{dt} - \left(\frac{1}{T} \right) \times \left(\frac{dT}{dt} \right) \right] \end{aligned}$$

La vitesse de production de gaz dn/dt peut être portée en échelle logarithmique en fonction de la température en échelle $1/T(^{\circ}\text{K})$. Cette courbe figure en annexe B figure 4.2.2.3.

Ces gaz sont a priori des gaz de décomposition incondensables, mais il peut y avoir une contribution de l'augmentation de la tension de vapeur du mélange réactionnel. Celle-ci peut être évaluée par extrapolation de la courbe Log (P) en fonction de $1/T(^{\circ}\text{K})$ précédemment déterminée.

La vitesse d'augmentation de la température dans l'appareil (dT/dt) DEWAR permet de recalculer la vitesse d'augmentation de la température en adiabatique.

$$(dT/dt)_{\text{Adiab}} \cdot mC_p = (dT/dt)_{\text{DEWAR}} \cdot (mC_p + mC_{pe})$$

Avec :

mC_p = capacité calorifique de l'échantillon

mC_{pe} = capacité calorifique apparente du vase DEWAR

On en déduit la vitesse d'augmentation de la température en milieu confiné en fonction de la température selon la formule suivante :

$$(dT/dt)_{\text{adia}} = [(dT/dt)_{\text{Dewar}}](m C_p + m_e \cdot C_{p_e}) / (m C_p)$$

Le flux thermique produit par la réaction ou la décomposition, dans des conditions adiabatiques valables pour des vaporisations comparables à celles qui ont été observées dans l'essai, peut être déduit d'après l'équation suivante :

$$q_{\text{ad.}} = m \cdot C_p \cdot (dT/dt)_{\text{adiab.}}$$

Des informations concernant la cinétique de la réaction peuvent également être obtenues par l'exploitation de la courbe dT/dt en fonction de $1000/T$, figure 4.2.2.4, annexe B.

4.2.1.2.4 Limite de la méthode

La méthode en vase DEWAR fermé permet de déterminer :

- la courbe de tension de vapeur de l'échantillon,
- la température de début de décomposition,
- les pressions développées en fonction de la température,
- la production de gaz en fonction de la température,
- le flux thermique produit en fonction de la température,
- la chaleur de la réaction de décomposition dans les conditions opératoires si l'appareil ne s'ouvre pas.

Cette technique présente l'avantage de pouvoir opérer sur une plus grande quantité de produit avec un coefficient d'adiabaticité ϕ voisin de 1, de permettre l'agitation et la coulée d'un réactif pendant l'essai.

4.2.1.3 ARC

4.2.1.3.1 Principe

L'échantillon analysé est placé dans une cellule sphérique en métal pouvant contenir de 1 à 10 grammes de produit.

La cellule est placée dans un thermostat à air dont la température peut être ajustée. La température de la cellule est mesurée par un thermocouple fixé par une pince à la paroi externe de celle-ci. La température du thermostat est mesurée par trois thermocouples répartis dans l'enceinte. La pression dans la cellule est mesurée par un capteur à membrane situé sur la ligne de mesure à laquelle elle est raccordée.

L'appareil permet la recherche de la température de démarrage d'une réaction exothermique de l'échantillon en élevant la température du thermostat par paliers successifs 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. La figure 4.2.3.2 placée en annexe B l'illustre.

Lorsqu'une exothermie est observée, la température et la pression sont enregistrées en fonction du temps de l'appareil, 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.

4.2.1.3.2 Schéma de l'appareil

Le schéma de principe de l'appareil figure en annexe B, figure 4.2.3.1.

4.2.1.3.3 Interprétation des résultats

4.2.1.3.3.1 Exploitation des courbes

Les résultats sont constitués de l'enregistrement de la température et de la pression au cours du temps. La vitesse d'augmentation de la température est déduite de l'enregistrement de la température comme représenté sur le diagramme des figures 4.2.3.3 et 4.2.3.4 placées en annexe B.

Le seuil de détection de l'exothermie par l'ARC est défini en terme de vitesse d'augmentation de la température. Il est de 0,02 °C/mn.

Les données expérimentales recueillies sont interprétées à l'aide de la théorie de TOWNSEND et TOU [15].

Lorsqu'un essai a été réalisé, l'appareil peut tracer les courbes suivantes :

- Température T (°C), en fonction du temps t (min),
- Vitesse d'augmentation de la température (°C/mn) en échelle logarithmique, en fonction de la température en échelle réciproque,
- L'énergie d'activation de la réaction en fonction de la température en échelle linéaire,
- Pression en échelle logarithmique en fonction de la température en échelle réciproque,
- Vitesse d'augmentation de la pression en échelle logarithmique en fonction de la température en échelle réciproque,
- Vitesse d'augmentation de la pression en fonction de la vitesse d'augmentation de la température en échelles logarithmiques,
- La pseudo-constante k* en échelle logarithmique en fonction de la température en échelle réciproque. La linéarisation de la pseudo-constante obtenue en choisissant judicieusement l'ordre de la réaction permet la détermination de la cinétique de la réaction.

- Le délai d'emballlement en échelle logarithmique en fonction de la température en échelle réciproque.

4.2.1.3.3.2 Théorie de l'ARC

La théorie de l'ARC repose sur l'hypothèse que l'échantillon subissant une décomposition s'échauffe en régime autotherme sans échange de chaleur avec l'extérieur. En réalité, l'exothermie de décomposition sert à réchauffer l'échantillon et la cellule de mesure.

L'élévation de température observée n'est donc pas la valeur adiabatique ΔT_{AB} mais une valeur inférieure $\Delta T_{AB\text{ Syst}}$ déterminé par le bilan thermique suivant :

$$M C_v \cdot \Delta T_{AB} = (M C_v + M_{\text{cell}} \cdot C_{v\text{cell}}) \Delta T_{AB\text{Syst}}$$

Où : M est la masse de l'échantillon [kg]

C_v est la capacité calorifique de l'échantillon [J/(kg.K)]

ΔT_{ad} est la température adiabatique de l'échantillon [K]

M_{cell} est la masse de la cellule de mesure [kg]

$C_{v\text{cell}}$ est la capacité calorifique de la cellule de mesure [J/(kg.K)]

$\Delta T_{ad\text{Syst}}$ est la température adiabatique du système étudié [K].

On pose :

$$\Delta T_{AB} = \varphi \cdot \Delta T_{AB\text{Syst}}$$

Où φ est le coefficient d'adiabaticité du système :

$$\varphi = [M \cdot C_v + M_{\text{cell}} \cdot C_{v\text{cell}}] / [M \cdot C_v]$$

Si l'échantillon est placé dans des conditions adiabatiques, $\varphi = 1$.

Lors des essais, $\varphi > 1$.

φ est d'autant plus élevé que l'on met moins d'échantillon dans la cellule. Dans la pratique, l'ARC travaille avec un φ compris entre 1,4 et 7-8, en fonction de la masse d'échantillon que l'on s'autorise à mettre dans la cellule.

La température finale adiabatique sera donc :

$$T_f = T_o + \varphi \cdot \Delta T_{AB\text{Syst}}$$

Avec : T_o la température initiale du milieu [K]

T_f la température finale du milieu [K]

φ le coefficient d'adiabaticité du système

4.2.1.3.3.3 Application de l'ARC à l'étude du risque d'explosion

Le problème fondamental est de déterminer si le phénomène d'emballlement thermique mesuré au moyen de l'ARC, avec un coefficient d'adiabaticité φ de 1,5 à 8 peut représenter ce qui se passe dans un réacteur où le coefficient d'adiabaticité est très voisin de 1.

Supposons que lors d'un essai ARC réalisé avec un φ de 4, nous ayons observé une élévation de température $\Delta T_{AB, \text{ syst}}$ de 100 °C. Dans des conditions adiabatiques, $\varphi = 1$. L'élévation de température aurait dû être :

$$\Delta T_{AB} = \varphi \cdot \Delta T_{AB, \text{ syst}} = 400 \text{ °C}$$

Il est évident que si l'échantillon avait été le siège d'une augmentation de température de 400 °C, les réactions de décomposition auraient été très différentes de celles qui ont été observées avec un $\Delta T_{AB, syst}$ de 100°C. Leurs vitesses auraient été probablement plus élevées et la chaleur de décomposition elle-même aurait été plus élevée que $\varphi \cdot \Delta T_{AB, syst}$, parce que les réactions de décomposition auraient été plus complètes.

L'essai ARC ne peut donc prétendre représenter la situation d'un réacteur industriel que s'il est réalisé avec un φ très voisin de 1.

Dans la pratique, la valeur de φ est conditionnée par le taux de remplissage que l'on calcule sur la base d'essais ATD et Autoclave, pour éviter l'éclatement de la cellule ARC.

Le plus souvent, les résultats de l'essai ARC ne représentent pas le phénomène d'emballement thermique dans un appareil industriel.

Ces résultats doivent être considérés comme une donnée expérimentale parmi d'autres. Elle est utile, notamment pour la détermination de la température à laquelle la décomposition de l'échantillon est détectée et pour la caractérisation de la cinétique de la réaction en cause dans la phase initiale de l'emballement. Une certaine confiance peut être accordée à cette cinétique si l'ATD montre que l'on a affaire à une exothermie unique et limitée.

4.2.1.3.4 Limite de la méthode

La plus grande prudence est de rigueur en ce qui concerne la variation du " temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximale " avec la température initiale.

- Les résultats obtenus sont tributaires de la valeur de φ ,
- Une petite erreur sur l'énergie d'activation entraîne une erreur considérable sur le temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximale.

4.2.1.4 Calorimétrie isotherme - C 80

4.2.1.4.1 Principe – Théorie

Le calorimètre C 80 est un appareil isotherme en ce sens que l'appareil impose sa température à l'échantillon.

Dans cet appareil, la cellule de mesure échange de la chaleur avec une masse calorimétrique maintenue à la température désirée par un thermostat à air. Les échanges thermiques sont contrôlés par l'intermédiaire d'un assemblage de thermocouples qui mesurent le flux thermique échangé.

L'appareil fonctionne suivant le principe des cellules jumelles pour éliminer l'influence de l'appareillage sur le résultat de la mesure. Il permet des mesures de flux thermique avec une sensibilité de 1 mW/kg et à 10 mW/kg facilement.

Par retournement du thermostat, on peut réaliser des mélanges de réactifs dans l'appareil, c'est donc aussi un calorimètre de réaction. La vitesse de production de gaz de décomposition pourra être déterminée par le C 80 lorsque celui-ci fonctionne en mode thermomanométrique. Le C80 permet aussi l'analyse calorimétrique différentielle.

4.2.1.4.1.1 *Le fonctionnement en flux-mètre sensible*

Le C 80 est particulièrement utile pour la mesure de flux thermiques très faibles comme il est nécessaire d'en mesurer pour les études de sécurité s'appliquant aux grands stockages.

Dans le cas d'importants stockages, l'ordre de grandeur du flux thermique à mesurer est très inférieur au seuil de sensibilité des appareils d'ATD ou de DSC. Cependant, il peut être mesuré avec le C 80.

On évite en général d'extrapoler vers les basses températures des mesures de flux thermique faites à température plus élevée avec des appareils moins sensibles. Cette extrapolation est aussi peu fiable qu'une extrapolation faite vers des températures plus élevées que le domaine de température expérimental.

Pour réaliser les mesures de flux thermique, on utilise une cellule que l'on remplit au maximum. La cellule placée dans l'appareil est soumise successivement à au moins 3 températures différentes souvent voisines de l'ambiante.

Le flux thermique mesuré est porté en échelle logarithmique en fonction de la température en échelle réciproque pour obtenir la droite d'Arrhénius de production de chaleur par l'échantillon.

4.2.1.4.1.2 *Fonctionnement en thermomanométrie*

Une option de l'appareil permet de mesurer simultanément au cours de mesures semblables d'expositions isothermes, la vitesse de production de gaz de décomposition par l'échantillon.

On peut alors tracer en plus de la droite d'Arrhénius de production de chaleur, la droite d'Arrhénius de production de gaz.

4.2.1.4.1.3 *Calorimétrie de réaction*

La chaleur de réaction et le flux thermique produits lors du mélange de 2 réactifs à température constante peuvent être mesurés en utilisant la cellule de mélange. Les deux réactifs sont placés dans les deux compartiments de la cellule, séparés par un opercule. La séparation entre les réactifs est enlevée par retournement du thermostat, permettant le mélange de ceux-ci. La mesure peut être faite sous agitation en laissant le thermostat en retournement continu.

Par intégration du flux thermique mesuré en fonction du temps, on calcule la chaleur de réaction.

4.2.1.4.1.4 *Analyse calorimétrique différentielle*

Un échantillon peut être soumis à une progression lente de température afin de mesurer dans le C 80, le flux thermique produit en fonction de la température. On obtient ainsi un thermogramme semblable à celui d'un appareil ATD, mais avec une plus grande sensibilité. La mesure peut être faite sous agitation en laissant le thermostat en retournement permanent.

La seule limitation est l'inertie importante de l'appareil rendant nécessaire l'adoption d'une vitesse très lente de progression de la température. De plus, les phénomènes thermiques mesurés ne doivent pas être trop rapides pour les mêmes raisons.

4.2.1.4.2 Schéma de principe

Le schéma de principe correspond à la figure 4.2.4.1, de l'annexe B.

Les figures 4.2.4.2, 4.2.4.3 de l'annexe B représentent différentes options du C 80.

4.2.1.4.3 Interprétation des résultats

Dans ce paragraphe, plusieurs applications du C 80 sont traitées à partir d'exemples de réactions. Chacun des cas évoqués est illustré par une représentation graphique et un commentaire des résultats obtenus à l'issue de cette représentation.

4.2.1.4.3.1 *Décomposition du Borohydrure de sodium*

La représentation graphique de la décomposition du borohydrure de sodium figure en annexe B, figure 4.2.4.4.

Le suivi de la décomposition du NaBH_4 a eu lieu dans une cellule sous pression d'un C80. Le produit a été porté très rapidement à une température fixée et les variations du comportement thermique de l'échantillon ont été enregistrées.

La masse de produit mise en jeu est de 491,7 mg et la température fixée à 124 °C.

D'après le graphe, on constate qu'un premier pic correspondant à l'introduction du produit dans la cellule est enregistré à $t = 0$. Un second pic exothermique est enregistré à $t=3$ heures. Ce pic correspond à la décomposition du NaBH_4 . La chaleur de réaction de cette décomposition est de 27 cal/g.

Le temps d'induction montre qu'il s'agit d'une réaction auto-catalytique.

4.2.1.4.3.2 *Polymérisation du polyuréthane*

La représentation graphique de cette réaction de polymérisation est placée en annexe B, figure 4.2.4.5. Cette réaction a été mise en jeu dans une cellule de mélange à membrane, sous une température constante de 80 °C.

Dès que la membrane de la cellule est percée, les deux produits se mélangent et réagissent rapidement. Cette réaction, très exothermique, est visualisée sur le graphique par un pic dès $t = 0$. La chaleur de la réaction est estimée à 80 cal/g de polyisocyanate.

La courbe exprimant le taux de conversion du monomère en polymère en fonction du temps démontre l'influence de la température de la réaction sur la durée de la réaction.

En effet, il apparaît que plus la température de la réaction est élevée et plus la réaction de polymérisation est rapide. On constate que pour une température de réaction de 40°C plus élevée, la polymérisation se réalise 4 fois plus vite.

4.2.1.4.4 Limites de la méthode

Le calorimètre isotherme C 80 commercialisé par SETARAM présente l'avantage d'utiliser des volumes d'échantillon plus importants que dans le cas de la DSC ou de l'ATD. Cependant, les volumes qui sont mis en œuvre donnent des résultats qui restent difficilement représentatifs de ceux obtenus à l'échelle industrielle.

Le C 80 permet la mesure de la capacité calorifique d'un mélange grâce à son système de retournement.

4.2.2 Calorimétrie isopéribolique - Mini Autoclave - Autoclave

4.2.2.1 Principe – Théorie

Les Autoclaves et/ou mini-Autoclaves donnent des indications sur la production de gaz de décomposition, informations qu'il est impossible d'obtenir avec la DSC par exemple.

Les mini-Autoclaves sont des cylindres de métal résistant à 400 bars équipés d'un thermocouple et d'une prise de pression.

Deux cylindres sont installés dans un four, l'un contenant l'échantillon, l'autre une référence. Ils sont chauffés à la même température et on enregistre la température de chaque Autoclave et la pression de l'Autoclave de mesure.

Les Autoclaves de volume égal à 0,5 litres permettent le chauffage d'un échantillon d'une masse de 50 g à 100 g. Les Autoclaves peuvent être agités ou non.

Cette technique permet de mesurer les effets de pression :

- la surpression maximale obtenue lors d'une décomposition violente, ΔP_{max} , jusqu'à 200 bars,
- la vitesse maximale de montée en pression (dP/dt) max qui peut aller jusqu'à quelques milliers de bar/s.

Les effets thermiques permettent d'obtenir un ordre de grandeur de :

- la température à partir de laquelle la décomposition est sensible,
- l'exothermie de décomposition.

Dans le cas d'une décomposition exothermique rapide, la température maximale mesurée T_1 n'est pas représentative par suite de l'inertie de la mesure et des pertes thermiques de l'appareil.

Les essais en Autoclave peuvent subir une exploitation semblable à celle des essais ARC permettant d'obtenir :

- la courbe de tension de vapeur de l'échantillon,
- la vitesse de production de gaz de décomposition en fonction de la température.

On cherche à analyser les gaz de décomposition au cours de la réaction ou après refroidissement. La courbe de refroidissement de l'appareil $P = f(T)$ permet l'estimation de la quantité de gaz résiduels formés à diverses températures ainsi que de la tension de vapeur du mélange des produits de la décomposition.

4.2.2.2 Schéma de principe

Le schéma de principe de l'Autoclave est placé en annexe B figure 4.2.5.1.

4.2.2.3 Interprétation des résultats

4.2.2.3.1 Exploitation des courbes

Les enregistrements d'un essai en Autoclave figurent en annexe B, figure 4.2.5.2.

Les résultats peuvent être interprétés de deux manières différentes :

- Lors du chauffage et avant décomposition, la courbe de pression est assez plate et régulière. Elle traduit seulement l'échauffement des gaz enfermés dans la cellule et la variation de tension de vapeur des composés en fonction de la température.
- Quand une décomposition produisant des gaz apparaît, on assiste à une cassure de la courbe de pression, qui suffit généralement à mesurer la température de début de phénomène. La pression résiduelle après refroidissement donne accès à la quantité de gaz formés.

Une approche plus précise est envisageable en utilisant l'équation de CLAPEYRON.

Cette équation représente la variation de la tension de vapeur d'un liquide loin de son point critique en fonction de la température.

L'équation de CLAPEYRON est de la forme :

$$\ln P/P_0 = \Delta H_{\text{vap}} / R (1/T_0 - 1/T)$$

Avec P la pression de vaporisation [Pa]

P₀ la pression initiale [Pa]

ΔH_{vap} la chaleur de vaporisation du produit [J/mol]

R la constante des gaz parfaits [8,314 (J/mol.K)]

T₀ la température initiale [K]

T la température de vaporisation [K]

Si l'on trace la courbe $\ln P = f(1/T)$, on constate qu'il s'agit d'une droite, aussi longtemps que la pression obéit à la loi de la tension de vapeur.

Si une décomposition a lieu dans l'Autoclave, la courbe subit une cassure nette qui permet de pointer exactement la température de début de décomposition.

Comme dans le cas précédent, la quantité de gaz produite peut être déduite de la pression résiduelle après refroidissement de l'échantillon.

La décomposition d'une substance avec production de gaz peut se faire selon deux régimes :

- le régime déflagrant, subsonique,
- le régime détonnant, supersonique avec onde de choc.

Une indication sur le comportement est donnée en portant le logarithme de la vitesse de montée en pression en fonction du logarithme de la pression. Si la courbe est rectiligne, on a affaire à une déflagration.

Cette indication est importante pour la détermination de la sévérité de l'explosion thermique.

4.2.2.4 Limite de la méthode

Les mesures en Autoclave permettent de recueillir des données essentielles sur les décompositions exothermiques, notamment les effets de pression qui, par suite du chauffage rapide de l'appareil, peuvent atteindre des vitesses très grandes.

5 OUTILS SPECIFIQUES POUR L'OBTENTION DES PARAMETRES DE DIMENSIONNEMENT D'EVENTS

5.1 DPT – DECOMPOSITION PRESSURE TEST

5.1.1 Théorie

Le test exothermique isolé est mené dans des cellules qui ne sont pas totalement scellés ce qui peut entraîner des pertes de masse importantes pour certains composés.

Dans ce test, l'échantillon est placé dans une colonne de verre dans laquelle un piston en acier inoxydable permet d'exercer une pression, et où la température intérieure est programmée et maintenue par une étuve.

Le tube sous pression est équipé d'une vanne fuyarde, pour évacuer les produits de la décomposition, et d'un disque de rupture, taré à 67 bar. Un capteur de pression est relié au tube par un capillaire métallique. Le four est chauffé à un gradient de température fixe. Une courbe retrace, en fonction du temps, les enregistrements de la température de l'échantillon ainsi que ceux de la pression interne du tube.

5.1.1.1 Schéma de principe

Le DPT consiste en un tube inox de type 316 de 23 mm de diamètre interne et de 145 mm de longueur. Ce tube comprend un échantillon et une sonde de thermocouples entrant à la base du tube et venant s'enrouler autour du col intérieur du tube.

L'échantillon d'environ 1 à 2 grammes, est placé dans un tube de verre scellé qui a, à sa base, une seconde voie d'entrée pour thermocouple permettant ainsi au thermocouple d'être placé au centre de l'échantillon.

Le schéma du DPT est placé en annexe C, figure 5.1.1.

Le tube est fermé par une tête de sécurité spéciale comprenant un disque de rupture taré à 69 bar et une soupape de pression à commande manuelle.

Cette soupape permet la dissipation des pressions résiduelles à chaque fois que l'enceinte est refroidie après une expérience et avant de procéder au démontage de l'équipement.

L'enceinte est conçue pour résister à une pression interne de 140 bar à 500°C.

Un joint d'étanchéité placé à la tête du tube est utilisé afin d'assurer un interstice gazeux entre le cylindre en métal et la tête de sûreté.

La température et la pression sont enregistrées en fonction du temps.

5.1.1.2 Interprétation des résultats

5.1.1.2.1 Principe

Les résultats obtenus grâce au DPT se traduisent par une courbe de pression en fonction du temps qui permet la détermination du volume de gaz produit pendant la décomposition. Le volume de gaz produit est calculé en supposant qu'à toutes les étapes de la décomposition, le gaz contenu dans l'enceinte fermée est idéal ce qui signifie que la Loi des gaz parfait est applicable.

$$PV = nRT \text{ et,}$$

$$dn = (V / RT)dP \quad \text{avec T et V constants}$$

La quantité molaire spécifique de gaz produit est donnée par :

$$N_s = n_g/n_s = dnW_s/m_s \quad \text{mole de gaz / mole dans l'échantillon}$$

Avec : N_s : production de gaz spécifique en mol/mol
 n_g : nombre de moles de gaz produit
 n_s : nombre de moles contenues dans l'échantillon
 W_s : la masse moléculaire de l'échantillon
 m_s : la masse de l'échantillon

Le volume spécifique de gaz produit peut être calculé en utilisant le principe d'AVOGADRO qui est rappelé ci-après :

$$V_s = [N_s \cdot 22,4 \cdot T] / [W_s \cdot 273] \quad \text{L/g}$$

5.1.1.2.2 Application au cas de la décomposition du tertio-butyl de peroxybenzoate

La courbe obtenue par le DPT lors de la décomposition du tertio-butyl de peroxybenzoate est représentée sur la figure 5.1.2 placée en annexe C.

Les conditions opératoires de l'expérience sont regroupées dans le tableau suivant :

Conditions	Température K, (en °C)	Pression psig
Avant et après la décomposition	398 (125)	3
Valeur maximum durant la décomposition	416 (143)	195
Valeurs résiduelles	398 (125)	84

Tableau 6 : Conditions thermodynamiques du déroulement de la réaction de décomposition du tertio-butyl de peroxybenzoate

Et :

$$\begin{aligned} \text{Volume intérieur du DPT} &= 65 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \\ \text{Nombre de moles de l'échantillon, } n_s &= 2/194 = 0,0103 \text{ mol} \\ \text{Nombre de moles de gaz produit, } n_g &= VdP/RT \end{aligned}$$

Le nombre de moles de gaz produit, n_g , est calculé à la fois à partir de la pression maximum et à partir de la pression résiduelle.

A pression maximum :

$$n_g = [(65 \times 10^{-6})(195-3)0,069 \times 10^5] / [8,314(143+273)] = 0,025 \text{ mol}$$

A pression résiduelle :

$$n_g = [(65 \times 10^{-6})(84-3)0,069 \times 10^5] / [8,314(125+273)] = 0,011 \text{ mol}$$

Il en est de même pour le calcul de N_s :

A pression maximum :

$$N_s = n_g/n_s = 0,025/0,0103 = 2,43 \text{ moles de gaz/moles d'échantillon}$$

A pression résiduelle :

$$N_s = n_g/n_s = 0,011/0,0103 = 1,07 \text{ moles de gaz/moles d'échantillon}$$

En supposant que le gaz est idéal, il est possible de calculer le volume spécifique de gaz produit au cours de la décomposition :

1 mole occupe 22,4 l sous 273 K (soit 25 °C) et $1,013 \cdot 10^{-5} \text{ N/m}^2$ soit dans les conditions atmosphériques.

32,7 l sous 398 K

34,1 l sous 416 K

On en déduit que :

$$V_s \text{ max} = 34,1 \times 0,025/2 = 0,427 \text{ l/g}$$

$$V_s \text{ max} = 32,7 \times 0,011/2 = 0,180 \text{ l/g}$$

D'après ces informations, la plus haute valeur apparaît proche de la valeur obtenue lors de l'étude expérimentale de la décomposition de produit. Il est également possible que beaucoup de produits de décomposition volatils, en particulier les aromatiques, se re-condensent après la décomposition à des pressions élevées. Les caractéristiques de la violente montée en pression comme celle observée pour le tertio butyl peroxybenzoate témoignent de la difficulté à dimensionner des systèmes de sécurité adaptés à l'échelle industrielle.

5.1.1.3 Limite de la méthode

Lorsque le test DPT est utilisé conjointement avec un test à sensibilité thermique élevé comme la méthode de l'IET, on obtient des données additionnelles sur la pression maximum transitoire et statique résiduelle résultant d'une décomposition complète d'une masse connue d'échantillon dans une enceinte de géométrie connue. Cela permet l'estimation du volume spécifique de la phase gaz, produit de la décomposition générée par la décomposition complète du produit testé.

5.2 RSST REACTIVE SYSTEM SCREENING TOOL – ARSST ADVANCED REACTIVE SYSTEM SCREENING TOOL

5.2.1 Principe – Théorie

Le RSST est devenu un standard de l'industrie en ce qui concerne la caractérisation des systèmes chimiques et pour l'acquisition de données sur la conception des systèmes de secours.

Le RSST combine l'avantage d'une cellule de test de faible masse thermique à un appareil peu coûteux et facile d'utilisation.

Les capacités du RSST à obtenir le pic des données de la montée en température adiabatique et en pression pour des réactions très rapides le place comme étant le système le mieux adapté à l'étude et à la caractérisation des réactions de décomposition.

Le RSST consiste en un réacteur en verre de forme sphérique et en option, d'une résistance immergée. Son environnement est constitué :

- d'une double enveloppe permettant le chauffage et l'isolation du milieu réactionnel,
- de thermocouples et de capteurs de pression,
- d'un cylindre en acier inox qui sert à la fois comme simulateur de pression et comme enveloppe protectrice.
- d'un agitateur magnétique et d'une boîte de contrôle contenant l'alimentation du chauffage,
- d'amplificateurs de température et de pression
- d'un tableau de contrôle et d'une base d'acquisition de données.

Le volume de la cellule d'échantillon est de 10 ml et celui du reste de l'appareil est de 350 ml. Une caractéristique clé de l'appareil est le facteur ϕ (cf paragraphe 1.3.1) qui est très faible de l'ordre de 1,04 ce qui correspond à un fonctionnement sous des conditions proches de l'adiabaticité. Cette caractéristique permet l'application directe des données obtenues à l'échelle industrielle.

Typiquement, un échantillon de 10 ml est chauffé à une température constante. La vitesse d'auto-échauffement de l'échantillon est proportionnelle à la température de l'échantillon. La rampe de température linéaire fixée peut varier de 0,1 °C/min jusqu'à une rampe approchant celle requise pour simuler l'exposition à un incendie par utilisation de la résistance de chauffe optionnelle.

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.

5.2.2 Matériel

Le principe du RSST est schématisé à travers les figures 5.2.1 et 5.2.2 de l'annexe C de ce rapport.

5.2.3 Caractérisation des systèmes et dimensionnement des événements

Il existe trois systèmes selon que le milieu réactionnel est à l'équilibre thermodynamique imposé par la tension de vapeur, que la réaction conduit à la formation de gaz incondensables, qu'il s'agisse d'un système hybride.

Pour chacun des trois cas, le RSST fournit les paramètres utilisés par la méthodologie du DIERS [10].

5.3 VSP – VENT SIZING PACKAGE

5.3.1 Principe – Théorie

Le VSP est la version commerciale de l'appareil à échelle établie du DIERS qui a été développé par "Fauske & Associates, Inc" sous le nom du DIERS de l'AICHE.

Le VSP propose différentes fonctions :

- La simulation de l'emballement thermique dans un réacteur de grande dimension. L'appareil permet des essais avec un ϕ de 1,06, en cellule fermée.
- La vérification expérimentale du contrôle effectif de l'emballement par un événement s'ouvrant sous une pression d'activation P_s , en cellule ouverte.
- La caractérisation du système réactionnel conduisant à l'emballement.

Dans les systèmes à forte vaporisation, le flux thermique produit par la réaction peut être dissipé par la vaporisation des légers (solvants, réactif...).

Dans les systèmes hybrides, le flux thermique produit par la réaction peut être dissipé pour partie par la vaporisation de solvant et pour partie par les gaz incondensables mais saturés de vapeur qui quittent l'enceinte.

Dans les systèmes gazeux, 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.

Dans tous les cas, l'occurrence d'un rejet diphasique gaz-liquide doit être prise en compte.

Le VSP et sa dernière version le VSP 2 utilise une capacité de 120 ml avec un facteur ϕ faible. La cellule de test de forme cylindrique et dont les soudures et le couvercle sont en métal est placée dans un réacteur sous haute pression. Le facteur ϕ est de l'ordre de 1,05 à 1,08 pour une cellule de test dont les parois ont une épaisseur comprise entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $7 \cdot 10^{-3}$ pouces.

C'est le faible poids de la cellule de mesure et le poids relativement important de l'échantillon qui, avec les valeurs des C_p du métal et de l'échantillon, permettent l'obtention de coefficients d'adiabaticité aussi faibles que 1,05.

La température de l'échantillon est mesurée avec un thermocouple T1. La cellule de test est entourée par deux éléments de chauffage qui sont eux même isolés par un calorifuge. L'objectif de ce chauffage auxiliaire interne est de porter l'échantillon testé à la température désirée. Pendant la durée de la recherche (prospection de la température de déclenchement de la réaction) et la période consécutive à l'emballement, le chauffage auxiliaire demeure éteint et le détecteur de température est programmé pour maintenir la boîte externe en aluminium à la même température que la température mesurée par T1. Afin de rendre étanches les cellules de test, la pression P2 dans le réacteur est régulée en fonction de la simple pression, P1, de la cellule de test. La pression caractéristique d'observation rend possible les parois fines (facteur ϕ faible) dans la conception de cellule test. Les tests ouverts (cellule non étanches), où les vapeurs et les gaz générés sont conduits pour une partie dans un réacteur ou dans un récipient externe.

Le chauffage se fait par paliers successifs et lorsqu'un début d'exothermie est détecté, l'appareil se met en fonctionnement adiabatique. La température du moule chauffant est asservie à celle de la cellule.

Le ϕ voisin de 1 permet de simuler des conditions d'une enceinte de grande dimension et d'avoir une mesure de la cinétique de réaction dans les conditions les plus proches de l'adiabaticité.

Les essais sont réalisés avec une cellule munie d'un événement ouvert sur la phase gazeuse de la cellule. La réaction étudiée étant amorcée dans la cellule, la pression dans l'enceinte est fixée à la valeur P_s .

Si une stabilisation de la température à la valeur T_s est observée, on a vérifié que l'ouverture d'un événement activé à la pression P_s permettrait de contrôler la réaction.

Pour un système hybride, la croissance de la température est seulement ralentie au voisinage de T_s .

Pour une réaction gazeuse, l'essai en cellule ouverte ne met pas en évidence un ralentissement de l'augmentation de la température.

5.3.2 Schéma de principe

Les schémas de principe du VSP et VSP 2 sont représentés par les figures 5.3.1 et 5.3.2 de l'annexe C.

5.3.3 Revue des différents modes de fonctionnement

5.3.3.1 Fonctionnement en cellule fermée

L'échantillon, placé dans une cellule fermée, est chauffé par l'appareil avec une vitesse initiale d'augmentation de la température constante. La décomposition exothermique de l'échantillon est amorcée et celui-ci subit un emballement thermique jusqu'à consommation des réactifs.

L'appareil enregistre la pression et la température au cours du temps et restitue en fin d'essai les courbes suivantes :

- P_1 et P_2 en fonction du temps,
- T_1 en fonction du temps,
- La vitesse d'augmentation de la température en échelle logarithmique en fonction de la température en échelle réciproque,
- La vitesse d'augmentation de la pression en échelle logarithmique en fonction de la température en échelle réciproque,
- La pression P_1 en échelle logarithmique en fonction de la température en échelle réciproque,

Les résultats de l'essai fournissent la cinétique thermique de la réaction dans des conditions très proches de l'adiabatique et une certaine caractérisation du comportement du système.

Si la pression augmente linéairement avec la température sur la courbe donnant P_1 en fonction de T_1 , celle-ci évolue suivant une loi de tension de vapeur et il s'agit d'un système à forte tension de vapeur. On notera que pour un tel comportement, la pression n'est pas influencée par le taux de remplissage sauf par l'effet de la compression des gaz inertes emprisonnés lors du chargement de la cellule.

Si la réaction produit des gaz incondensables, la pression augmente plus rapidement que si elle suivait une loi de tension de vapeur et du fait du taux de remplissage élevé de la cellule, celle-ci a toutes les chances d'éclater au cours de l'essai.

Les essais en cellule fermée fournissent les éléments recherchés pour le dimensionnement d'événements :

- Pour les systèmes à forte tension de vapeur, la vitesse d'augmentation de la température en fonction de la température et la courbe de tension de vapeur,
- Et pour les réactions produisant des gaz incondensables, la vitesse maximale de production de gaz, si la cellule de mesure n'a pas éclaté.

5.3.3.2 Fonctionnement en cellule ouverte

Les essais menés en cellule ouverte permettent la vérification de certaines caractéristiques du comportement du système étudié.

❖ Systèmes à forte tension de vapeur

On amorce la décomposition de l'échantillon placé dans une cellule ouverte respirant sur l'enceinte de confinement dans laquelle on régule la pression P_s (P_s étant la pression d'ouverture de l'évent choisie sur un réacteur industriel. On vérifie que lorsque la température de l'échantillon atteint la valeur T_s , elle se stabilise à cette valeur, T_s étant la température d'ébullition de l'échantillon sous la pression P_s . La mesure est répétée sous $P_s = \Delta P_s$ avec ΔP_s égale à 0,2 P_s . On vérifie de la sorte que l'échantillon se comporte bien comme un système à forte tension de vapeur et que l'ouverture d'un événement à la pression P_s va bien permettre le contrôle de la température dans un réacteur à une valeur proche de T_s .

❖ Systèmes hybrides

Si dans l'essai précédent, on observe que la stabilisation de la température obtenue est imparfaite ou incomplète, cela montre que la vaporisation de l'échantillon ne permet pas le contrôle de la température. Un tel système est dit hybride. Il produit des gaz incondensables qui provoquent un stripping du solvant insuffisant pour obtenir la stabilisation de la température. Dans ce cas, on est amené à évaluer séparément le puits thermique dû à la vaporisation et la production de gaz incondensables pour dimensionner l'évent.

❖ Système produisant des gaz incondensables

La mesure de la vitesse maximale de production de gaz d'un système produisant des gaz incondensables peut être obtenue par un essai en cellule ouverte suivant un mode de fonctionnement dit « à volume constant ».

Ce type d'essai permet d'obtenir le résultat sans faire éclater la cellule de mesure comme ce serait le cas en cellule fermée. Les gaz de décomposition sont admis dans l'enceinte de confinement dont on mesure la pression P_2 en principe égale à la pression P_1 de la cellule.

La vitesse maximale de production de gaz incondensables, nécessaire au calcul d'événements dans ce cas, est estimée sur le volume de l'enceinte de confinement.

❖ Caractérisation du comportement hydrodynamique lors d'une décompression

Cet essai vise à déterminer si sur le contenu d'un réacteur qui va se vider lors de l'ouverture d'un événement ou si par suite du désengagement gaz/liquide dans l'enceinte, la vidange du réacteur sera seulement partielle. Cette mesure est d'un grand intérêt économique puisqu'elle autorise une réduction de la taille de l'évent nécessaire sur la capacité à protéger et également de la taille de l'appareillage nécessaire au traitement du rejet.

Le test consiste à réaliser dans l'enceinte de confinement une décompression rapide après avoir amorcé l'emballement thermique de l'échantillon par chauffage. Lors de la décompression, l'ébullition rapide de l'échantillon entraîne un rejet diphasique gaz/liquide dans l'enceinte de confinement qui cesse lorsque les pressions P_1 et P_2 dans la cellule et dans l'enceinte de confinement deviennent égales.

Lorsque l'entraînement du liquide hors de la cellule a cessé, on re-pressurise l'enceinte de confinement pour éviter une vaporisation ultérieure de l'échantillon et on pèse celui-ci après refroidissement pour déterminer la fraction volumique de phase gazeuse au désengagement gaz/liquide.

A l'échelle industrielle, on observera un désengagement gaz/liquide lors du fonctionnement de l'évent protégeant un réacteur lorsque la fraction volumique de phase gazeuse sera du

même ordre de grandeur que la valeur mesurée dans un essai de petite taille. Cette extrapolation est justifiée par l'existence d'une corrélation entre la vitesse superficielle du gaz au désengagement gaz/liquide et la fraction volumique de phase gazeuse présente dans l'enceinte.

La vitesse superficielle du gaz au désengagement gaz/liquide est la même dans un essai de petite taille et dans un essai en vraie grandeur. Dans la pratique, à moins d'un comportement moussant du système, on peut espérer un désengagement gaz/liquide lorsque le taux de remplissage est inférieur à 50 %.

5.3.3.3 Test en cellule ouverte avec événement plongeant

Le test en cellule ouverte a pour but de déterminer si l'écoulement diphasique dans la ligne d'événement d'un réacteur sera en régime turbulent ou en régime laminaire. Pour cela, l'échantillon à examiner est placé dans une cellule ouverte avec événement plongeant. La décomposition est amorcée ou, pour les systèmes à forte tension de vapeur, la cellule est portée à une température élevée tandis qu'elle est en communication avec l'enceinte de confinement pressurisée.

L'essai consiste à dépressuriser l'enceinte de confinement et à observer le temps mis par la cellule pour se vider par le fond.

La cellule est vide lorsque P_1 devient égal à P_2 . De ce temps, on déduit le flux massique en régime turbulent fourni par le modèle ERM (Equilibrium Rate Model) ou HEM (Homogeneous Equilibrium Model) pour la même longueur de ligne d'événement.

Si le flux massique est significativement inférieur à la valeur calculée pour un régime turbulent, l'écoulement est en régime laminaire.

Des méthodes de dimensionnement d'événements pour les écoulements laminaires ont été proposés par le DIERS.

Un exemple de courbe obtenue avec le VSP et décrivant la montée en pression lors d'une réaction de décomposition figurant en annexe C, figure 5.3.3.

6 SYNTHÈSE COMPARATIVE DES MÉTHODES PAR DOMAINE D'APPLICATION

6.1 MÉTHODE D'ANALYSE THERMIQUE PAR BALAYAGE

<i>Nom de la méthode</i>	<i>Type de creuset</i>		<i>Type de capteur</i>	<i>Volume de la cellule de test</i>	<i>Types de mesure</i>
	<i>Ouvert</i>	<i>Fermé</i>			
ATD	×	×	Plan	50 à 500 µl	Analyse thermique.
DSC		×	Plan et Calvet	80 à 420 µl	Analyse thermique.
TS^U		×	Calvet	0,5 à 5 ml	Analyse thermique, mesure de pression
IET	×		-	10 à 20 gr (masse de produit)	Analyse thermique, mesure de pression
Test Scellé	-	-	-	10 à 20 gr (masse de produit)	Analyse thermique, mesure de pression
Sikarex	-	-	-	80 ml	Analyse thermique, mesure de pression

Tableau 7 : Tableau comparatif des méthodes d'analyse thermique de balayage

6.2 ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE DES RÉACTIONS

<i>Nom de la méthode</i>	<i>Type de réactions étudiées</i>	<i>Volume du réacteur</i>	<i>Types de mesure</i>
RC1	Réactions normales	0,5, 1 ou 2 litres	Bilans thermique et matière
Simular	Réactions normales	0,5, 1 ou 2 litres	Bilans thermique et matière
DRC	Réactions normales	100, 250 et 500 ml	Bilans thermique et matière
Phi Tec	Réactions de décomposition	10 à 120 ml	Bilans thermique et matière, Analyse thermique et Mesure de pression
C 80	Réactions de décomposition	5 à 12,5 ml	Analyse thermique et Mesure de pression
Autoclaves	Réactions de décomposition	0,5 litre	Analyse thermique et Mesure de pression
ARC	Réactions de décomposition	1 à 10 gr	Analyse thermique et Mesure de pression
Vase DEWAR	Réactions de décomposition	1 litre	Analyse thermique et Mesure de pression

Tableau 8 : Tableau comparatif des Etudes calorimétriques des réactions

6.3 OUTILS SPECIFIQUES POUR L'OBTENTION DES PARAMETRES DE DIMENSIONNEMENT D'EVENTS

<i>Nom de la méthode</i>	<i>Type de réactions étudiées</i>	<i>Volume du réacteur</i>	<i>Types de mesure</i>
DPT	Réactions de décomposition	1 à 2 gr (en masse de produit)	Mesure de calorimétrie, cinétique de montée en pression
RSST	Réactions de décomposition	10 ml	Mesure de calorimétrie, cinétique de montée en pression
ARSST	Réactions de décomposition	10 ml	Mesure de calorimétrie, cinétique de montée en pression
VSP	Réactions de décomposition	120 ml	Mesure de calorimétrie, cinétique de montée en pression

Tableau 9 : Tableau comparatif des outils spécifiques pour l'obtention des paramètres de dimensionnement d'événements

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages Consultés

- [1] **GENIE DE LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**
 Tome 2, 1989
 Recueil des tests de conférences
 ENSIC
 Emballements thermiques par J. PEDELABORDE
- [2] **COURS DE GENIE CHIMIQUE : LES REACTEURS**
 Professeur Francis STOESSEL
 ENSCMu, 1998
- [3] **SECURITE DES PROCEDES. LA PREVENTION DES EMBALLEMENTS DE REACTION.**
 Cahier de Sécurité n° 12, décembre 1992
 UIC
- [4] **DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY**
An introduction for Practitioners
 G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim.
 Edition Springer
- [5] **ASSESSMENT OF RUNAWAY REACTION HAZARDS USING THE EXPERIMENTAL METHODS OF THE PROCESS SAFETY LABORATORIES**
 J.L. GUSTIN, RHONE POULENC INDUSTRIALISATION
Stage calorimétrique. Un outil indispensable à la sécurité, 29 – 30 –31 Mars 1999.
 CPE Lyon
- [6] **CALORIMETRIE ET APPAREILLAGE**
 P. LE PARLOUER
Stage calorimétrique. Un outil indispensable à la sécurité, 29 – 30 –31 Mars 1999.
 CPE Lyon
- [7] **CHEMICAL REACTION HAZARDS**
 Second Edition, John BARTON and Richard ROGERS
 IChemE

Ouvrages cités

[8] **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE RELATIVE AU DEVELOPPEMENT DE REACTIONS CHIMIQUES NON CONTROLEES DANS L'INDUSTRIE**

INERIS, juin 2000.

[9] **Z PHYS CHEM, 48 :571**

SEMENOV, N.N., 1928

[10] **EMERGENCY RELIEF SYSTEMS DESIGN USING DIERS TECHNOLOGY**

FISHER et al, 1992

AIChE, USA

[11] **H. K. Fauske**

Chemical Engineering Progress, août 1985

[12] **H. K. Fauske**

Plant Operation Progress, Volume 3, n° 3

[13] **H. K. Fauske**

Plant Operation Progress, Volume 2, n° 1, janvier 1983

[14] **J. C. Leung**

AIChE Journal, Vol. 32, n° 10, octobre 1986

[15] **D.I. TOWNSEND et J.C. TOU**

Thermochimica Acta, n°37, pp. 1-30, 1980

Articles

- [16] **REACTIVE CHEMICAL SCREENING WITH THE TS^U**
 Jasbir Singh and Cormac Simms
 Hazard Evaluation Laboratory Ltd, 50 Moxon St, Barnet, Hertfordshire,
 EN5 5TS (UK)
- [17] **DEFINING THE CONSEQUENCES OF EXOHERMIC BEHAVIOR IN
 LARGE-SCALE EQUIPMENT UTILIZING DIERS TECHNOLOGY**
 John J. Sharkey and Ming-Huei Yue
 Thermochemica Acta, 226 (1993) 229-238
 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam
- [18] **L'EMBALLLEMENT THERMIQUE**
 Yahya CHETOUANI, Marie-Christine FOURNIER, Jean-Marie COSMAO,
 Lionel ESTEL
 Plate-forme de Simulation et d'Optimisation des Procédés pour l'Industrie Chimique
 INSA de Rouen
- [19] **LABORATORY TECHNIQUES FOR THE QUANTITATIVE STUDY OF
 THERMAL DECOMPOSITIONS**
 John L. CRONIN and Philip F. NOLAN
 Department of Chemical Engineering, South Bank Polytechnic, Borough Road,
 London,
 England SE1 0AA
- [20] **PROPERLY SIZE VENTS FOR NONREACTIVE AND REACTIVE
 CHEMICALS**
 Hans K. Fauske, Fauske & Associates, Inc
 Chemical Engineering Progress, February 2000
- [21] **ADVANCED REACTIVE SYSTEM SCREENING TOOL**
 Dr. James Burelbach
 FAI NEWS Process Safety, Spring 2000
- [22] **THE REACTIVE SYSTEM SCREENING TOOL (RSST) : AN INEXPENSIVE
 AND PRACTICAL APPROACH TO SIZING EMERGENCY RELIEF
 SYSTEMS**
 H. K. Fauske, Fauske & Associates, Inc.
 Burr Ridge, Illinois,
 Presented at the 1998 Process Plant Safety Symposium, October 26-27, 1998,
 Sheraton Astrodome Hotel, Houston, Texas.
- [23] **ADVANCED REACTIVE SYSTEM SCREENING TOOL (ARSST)**

J.P. Burelbach, Fauske & Associates, Inc.

Burr Ridge, Illinois,

Presented at the Mary Kay O'Connor Process Safety Center Symposium, October 26-27, 1999, College Station, Texas.

[24] **VSP 2 – ADIABATIC REACTION CALORIMETER FOR PROCESS HAZARD CHARACTERISATION**

Fauske & Associates, Inc.

[25] **APPLICATION NOTE M 170 – M 175 INSTRUMENT**

SETARAM, Scientific & Industrial Equipment

[26] **APPLICATION FILE 6 - C 80 CALORIMETER: VESSELS AND APPLICATIONS**

SETARAM, Scientific & Industrial Equipment
