

RAPPORT D'ÉTUDE
N° 56933

22/04/2005

**Formalisation du savoir et des outils dans le
domaine des risques majeurs
(DRA-35)**

La sécurité des procédés chimiques

Ω-17

**Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs
(DRA-35)**

La sécurité des procédés chimiques

Ω-17

Direction des Risques Accidentels

Unité Sécurité des Procédés

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD)

Liste des personnes ayant participé à l'étude :
M. DEMISSY – D. CARSON – B. DEBRAY

PREAMBULE

Le présent document a été établi :

- au vu des données scientifiques et techniques disponibles ayant fait l'objet d'une publication reconnue ou d'un consensus entre experts,
- au vu du cadre légal, réglementaire ou normatif applicable.

Il s'agit de données et informations en vigueur à la date de l'édition du document, avril 2005.

Le présent document comprend des propositions ou recommandations. Il n'a en aucun cas pour objectif de se substituer au pouvoir de décision du ou des gestionnaire(s) du risque ou d'une partie prenante.

| PAGE DE VALIDATION | | | |
|---|---|-------------|-------------------|
| La sécurité des procédés chimiques | | | |
| Rédaction initiale | | | |
| Auteurs | Qualité | Date | Emargement |
| Michel DEMISSY | Responsable de l'Unité Sécurité des Procédés | 28/06/05 | Signé |
| Douglas CARSON | Ingénieur à l'Unité Sécurité des Procédés | 28/06/05 | Signé |
| Dans le cadre de la procédure générale qualité de l'INERIS et en respect du paragraphe 14.2 du manuel qualité, ce document a fait l'objet de relectures et d'un contrôle par des vérificateurs. | | | |
| Vérificateur final | Qualité | Date | Emargement |
| Françoise ABIVEN | Déléguée Appui à l'Administration | 28/06/05 | Signé |
| Approbateur | Qualité | Date | Emargement |
| Didier GASTON | Directeur Adjoint Direction des Risques Accidentels | 28/06/05 | Signé |

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| 1. OBJECTIF ET DOMAINE D'APPLICATION | 7 |
| 1.1 Contexte général..... | 7 |
| 1.2 Objectifs | 7 |
| 1.3 Domaine d'application..... | 8 |
| 1.4 Plan retenu..... | 8 |
| 2. LA CHIMIE EN FRANCE..... | 11 |
| 3. LE RISQUE D'EMBALLLEMENT THERMIQUE | 13 |
| 3.1 Champ réglementaire..... | 13 |
| 3.2 L'analyse de risques | 14 |
| 3.3 L'accidentologie | 15 |
| 3.3.1 Accident de Seveso | 16 |
| 3.3.1.1 Les circonstances..... | 16 |
| 3.3.1.2 Le procédé | 16 |
| 3.3.1.3 L'accident | 17 |
| 3.3.1.4 Les enseignements | 18 |
| 3.3.2 Accident de Bhopal..... | 18 |
| 3.3.2.1 Les circonstances..... | 18 |
| 3.3.2.2 Le procédé | 19 |
| 3.3.2.3 L'accident | 19 |
| 3.3.2.4 Les enseignements | 20 |
| 3.3.3 Accident de Griesheim..... | 20 |
| 3.3.3.1 Les circonstances..... | 20 |
| 3.3.3.2 Le procédé | 21 |
| 3.3.3.3 L'accident | 21 |
| 3.3.3.4 Les enseignements | 21 |
| 3.3.4 Emballement d'une réaction phénol/formaldehyde..... | 22 |
| 3.3.4.1 Les circonstances..... | 22 |
| 3.3.4.2 Le procédé | 22 |
| 3.3.4.3 L'incident | 22 |
| 3.3.4.4 Les enseignements | 22 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3.5 Recherches de données sur l'accidentologie | 23 |
| 3.3.6 Eléments sur les réactions chimiques ayant été impliquées dans les accidents recensés..... | 23 |
| 4. LA THÉORIE D'EMBALLEMENT THERMIQUE..... | 25 |
| 4.1 Bilan de chaleur | 25 |
| 4.2 Rappel des fondamentaux de la cinétique des réactions chimique..... | 27 |
| 4.3 Les caractéristiques physiques du système réactionnel | 30 |
| 4.4 Théorie de SEMENOV | 31 |
| 5. EMBALLEMENT THERMIQUE DE REACTION : DESCRIPTION SYNTHETIQUE DU PHENOMENE | 35 |
| 5.1 Emballément thermique d'un réacteur industriel | 35 |
| 5.2 Dangers liés aux vapeurs ou gaz émis | 39 |
| 5.2.1 Toxicité | 40 |
| 5.2.2 Evaluation de la criticité de la mise en œuvre industrielle de réactions chimiques | 41 |
| 6. LES MOYENS EXPÉRIMENTAUX..... | 45 |
| 6.1 Objectifs d'un laboratoire de sécurité des procédés..... | 45 |
| 6.2 Calorimètre différentiel à balayage (DSC)..... | 46 |
| 6.2.1 Description..... | 46 |
| 6.2.2 Intérêt de la technique | 46 |
| 6.2.3 Exploitation des données..... | 47 |
| 6.3 Calorimètre CALVET – SETARAM C 80..... | 53 |
| 6.3.1 Description..... | 53 |
| 6.3.2 Intérêt de la technique | 55 |
| 6.3.3 Exploitation des données..... | 55 |
| 6.3.3.1 Détermination de la Chaleur Spécifique et de l'Energie d'Activation .. | 55 |
| 6.3.3.2 Mesure de la chaleur de réaction de deux réactifs..... | 57 |
| 6.4 Calorimètre de réaction..... | 63 |
| 6.4.1 Description..... | 63 |
| 6.4.2 Intérêt de la technique | 64 |
| 6.4.3 Exemples d'exploitation des données..... | 65 |
| 6.4.3.1 Hydrolyse de l'anhydride acétique..... | 65 |
| 6.4.3.2 Estérification de l'anhydride acétique..... | 65 |
| 6.5 Calorimétrie adiabatique | 68 |
| 6.5.1 Principe..... | 68 |

| | |
|---|------------|
| 6.5.2 Classement des systèmes des systèmes réactionnels..... | 70 |
| 7. L'EXTRAPOLATION À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE..... | 71 |
| 7.1 Exemple d'extrapolation par simulation numérique..... | 71 |
| 7.2 Description succincte du logiciel ProSim Batch..... | 73 |
| 7.2.1 Définition des constituants..... | 73 |
| 7.2.2 Choix du modèle thermodynamique | 77 |
| 7.2.3 Caractérisation du réacteur | 78 |
| 7.2.4 Définition des étapes opératoires | 82 |
| 7.2.5 Exemple d'application..... | 84 |
| 8. LA PROTECTION DES RÉACTEURS | 89 |
| 8.1 Démarche générale du dimensionnement d'un dispositif de décharge | 89 |
| 8.2 Les Dispositifs de décharge de pression..... | 90 |
| 8.2.1 Une relation étroite avec le procédé mis en œuvre | 90 |
| 8.2.2 Caractéristiques des dispositifs de décharge | 90 |
| 8.2.3 Principes de dimensionnement des dispositifs de décharge de pression..... | 91 |
| 8.3 Possibilités de traitement en aval d'une ligne de décharge d'un réacteur... | 93 |
| 9. INTENSIFICATION ET SÉCURITÉ DES PROCÉDÉS CHIMIQUES..... | 95 |
| 9.1 Principes de sécurité intrinsèque | 95 |
| 9.2 Les avantages techniques de l'intensification | 96 |
| 9.3 L'ouverture de nouvelles perspectives | 98 |
| 10. CONCLUSION..... | 99 |
| 11. RÉFÉRENCES | 100 |

1. OBJECTIF ET DOMAINE D'APPLICATION

1.1 CONTEXTE GENERAL

Depuis l'année 2000, le Ministère en charge de l'Environnement (anciennement Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement devenu Ministère de l'Écologie et du Développement Durable) finance un programme d'études et de recherches, intitulé depuis 2003 « Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs » (DRA-35).

L'objet du premier volet de ce programme est de réaliser un recueil global formalisant l'expertise de l'INERIS dans le domaine des risques accidentels. Ce recueil évolutif sera constitué de différents rapports consacrés aux thèmes suivants :

- les phénomènes physiques impliqués en situation accidentelle (incendie, explosion, BLEVE...),
- l'analyse et la maîtrise des risques,
- les aspects méthodologiques pour la réalisation de prestations réglementaires (étude de dangers, analyse critique..).

Chacun de ces documents reçoit un identifiant propre du type « Ω-X » afin de faciliter le suivi des différentes versions éventuelles du document.

In fine, ces documents décrivant les méthodes pour l'évaluation et la prévention des risques accidentels, constitueront un recueil des méthodes de travail de l'INERIS dans le domaine des risques accidentels.

1.2 OBJECTIFS

L'objet du présent document est de présenter la démarche adoptée par l'INERIS pour l'étude de la sécurité des procédés chimiques. Il s'inscrit dans une démarche de valorisation du savoir-faire de l'INERIS auprès des pouvoirs publics, des industriels et du public.

L'objectif de ce document est de :

- décrire le phénomène d'emballement thermique et les conditions qui y conduisent,
- faire le point sur les principales conséquences potentielles d'un emballement de réaction,
- présenter les moyens expérimentaux de caractérisation de la réactivité des substances, et les moyens de modélisation des procédés chimiques,
- décrire les principaux dispositifs de protection des réacteurs,
- introduire les perspectives ouvertes par les techniques d'intensification des procédés.

1.3 DOMAINE D'APPLICATION

Lorsque la chaleur produite au cours d'une réaction chimique, voulue ou non, ne peut plus être dissipée convenablement par l'installation dans laquelle elle est mise en œuvre, des conditions d'emballage thermiques peuvent être réunies. Ce phénomène, bien connu des chimistes, peut aboutir à une « explosion thermique », aux conséquences parfois catastrophiques. La libération soudaine et brutale d'énergie qui en résulte se traduit, en pratique, par l'expansion rapide de gaz ainsi que par des effets thermiques importants. Lorsque la décharge de pression peut s'opérer par l'ouverture d'un dispositif de décharge qui protège le réacteur, ou le réservoir, elle s'accompagne d'une dispersion de gaz à l'atmosphère. Les accidents industriels majeurs qui se sont produits à Seveso, et à Bhopal, relèvent de ce processus. Si le système de décharge ne remplit pas son office, l'éclatement du contenant est susceptible de causer des dommages importants, comme ce fut le cas lors de la destruction d'un atelier de fabrication de colorants à Bâle en 1969. L'emballage de réaction est aussi responsable d'accidents de moindre gravité, qui donnent lieu à d'importantes pertes d'exploitation et qui peuvent avoir un impact sur l'environnement.

L'évaluation du risque d'emballage thermique d'un procédé est généralement un processus assez complexe qui fait appel à la connaissance de la chimie de la réaction, mais aussi à ses caractéristiques thermiques (quelle est la quantité de chaleur libérée lors de la formation d'une mole de produit ?) et cinétiques (dans les conditions opératoires du procédé, à quelle vitesse la chaleur est elle libérée ?). Lorsque ces caractéristiques réactionnelles sont précisées, il faut alors les comparer aux possibilités du procédé et notamment à l'aptitude de l'installation à dissiper la chaleur excédentaire pour contrôler la température.

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

1.4 PLAN RETENU

Après ce premier chapitre introductif, la suite de ce rapport comporte huit autres chapitres :

- le deuxième chapitre est consacré à l'industrie chimique, domaine d'application du présent rapport,
- le troisième chapitre est consacré à l'étude du champ réglementaire applicable à l'industrie des procédés et à la description d'accidents caractéristiques,
- le quatrième chapitre porte sur la théorie de l'emballage thermique,
- le cinquième chapitre est consacré à la description du phénomène en milieu industriel et de ses conséquences,
- le sixième chapitre décrit les moyens expérimentaux disponibles à l'INERIS pour la caractérisation des substances vis-à-vis, du risque d'emballage thermique,

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

- le septième chapitre est consacré aux moyens de simulation numérique,
- le huitième chapitre aborde les moyens de protection des réacteurs,
- le neuvième chapitre est consacré aux avancées en matière de sécurité apportées par les techniques d'intensification des procédés,
- le dixième chapitre présente les conclusions de cette étude.

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

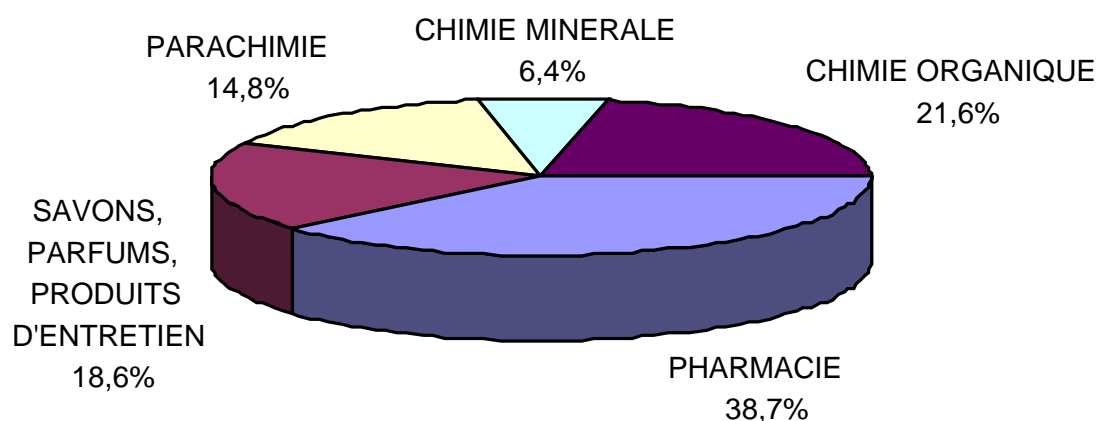
Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

2. LA CHIMIE EN FRANCE

Les quelques données suivantes extraites du site de l'Union des Industries Chimiques (www.uic.fr), permettent de préciser l'importance de la chimie dans l'industrie française ainsi que ses différents secteurs d'activité.

L'industrie chimique française (y compris la pharmacie) se situe au cinquième rang dans le monde après celle des Etats-Unis, du Japon, de l'Allemagne et récemment de la Chine. La France est aussi le **troisième exportateur mondial** de produits chimiques et pharmaceutiques avec 60 % de ses ventes à destination de marchés étrangers. En 2003, les chiffres de cette industrie sont les suivants :

86,7 milliards € de chiffre d'affaires (France et export),
1 191 entreprises, (ayant 20 salariés et plus)
237 500 salariés.



Sources SESSI, UIC (Chiffres provisoires 2003)

Figure 1 : Répartition par grands secteurs en pourcentage du chiffre d'affaire total

Une classification courante des activités de la chimie distingue les différents secteurs suivants.

La chimie de base fabrique des produits de gros tonnage, en peu d'étapes de réaction, à partir de matières premières facilement accessibles, dans des installations de grande capacité mobilisant des capitaux importants. Cette chimie que l'on qualifie aussi de chimie lourde, est composée de deux sous-secteurs, la chimie organique et la chimie minérale.

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

La chimie minérale qui utilise essentiellement l'eau, l'air, le sel, le soufre et les phosphates pour produire de l'acide sulfurique et ses dérivés, des produits obtenus par électrolyse comme le chlore ou la soude, des gaz comprimés, et des produits plus élaborés comme les engrais.

La chimie organique qui traite principalement de la pétrochimie et de son aval, les matières plastiques, le caoutchouc synthétique et les élastomères. Les "grands intermédiaires" de la chimie organique sont notamment l'éthylène, le propylène, le butadiène, le benzène, l'éthanol, l'acétone....

La parachimie fabrique des produits qui possèdent des propriétés bien définies pour un usage spécifique, largement diffusés dans tous les secteurs industriels et auprès du grand public : peintures, laques, vernis et encres ; colles et adhésifs ; produits de protection des plantes ; produits chimiques pour la photographie ; explosifs, produits chimiques à usage industriel.

Les savons, parfums et produits d'entretien constituent un domaine suffisamment homogène pour être identifié en tant que tel. Il s'agit d'une part les savons, détergents et produits d'entretien, et d'autre part les parfums et produits pour la toilette.

La pharmacie utilise des principes actifs élaborés par la « chimie fine ». Elle les formule, c'est-à-dire qu'elle effectue des mélanges pour les rendre assimilables, et les conditionne sous forme de médicaments et autres préparations utiles à la santé des hommes et des animaux.

Enfin il convient de noter que « la chimie fine » élabore à partir des produits de la chimie lourde, notamment des "grands intermédiaires" et aussi d'extraits végétaux ou animaux, des molécules complexes issues d'un processus de recherche et développement, intense. Elle en effectue la production par de nombreuses réactions chimiques en série. Les produits, obtenus en quantités beaucoup plus modestes que dans la chimie lourde peuvent être très coûteux comme par exemple les principes actifs des médicaments. Cette activité est principalement comptabilisée dans le secteur des savons, parfums et produits d'entretien ainsi que dans le secteur de la pharmacie.

3. LE RISQUE D'EMBALLLEMENT THERMIQUE

3.1 CHAMP REGLEMENTAIRE

La directive 96/82/CE (Seveso II) de 1996 [1] repose comme le texte précédent de 1982 sur un principe général de surveillance des installations dangereuses, tant par l'exploitant que par les autorités publiques. Les obligations de l'exploitant y sont renforcées mais aussi le rôle de l'inspection y est formalisé. Surtout, des moyens sont donnés à l'administration pour interdire soit la mise en exploitation, soit l'exploitation en cas d'insuffisance de mesures de prévention ou en cas d'absence de transmission des notification, rapports de sécurité ou autres obligations d'information prescrites. En France, la loi du 19 juillet 1976, relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement, parue quelques jours seulement après l'accident de Seveso a joué un rôle précurseur pour la réglementation européenne. Les modalités d'application de cette loi sont précisées dans le décret du 21 septembre 1977. Ces textes prévoient, pour les installations soumises à autorisation, la nécessité de réaliser une étude des dangers qui expose les dangers et justifie les mesures propres à réduire les effets et la probabilité d'un accident.

Pour la transposition de la Directive 96/82/CE, le dispositif a été essentiellement complété par le décret du 28 décembre 1999 qui modifie la nomenclature des installations classées, ainsi que par l'arrêté du 10 mai 2000 qui est relatif à la prévention des accidents majeurs impliquant des substances ou préparations dangereuses présentes dans certaines catégories d'installations classées.

Par ailleurs, les réacteurs et les équipements associés sont soumis à la directive européenne 97/23/CE [2] concernant les appareils sous pression qui s'applique généralement pour des pressions (mesurées par rapport à l'atmosphère) supérieures à 0,5 bar. Cette directive a été transposée en droit français par le décret N° 99-1046 du 13 décembre 1999 relatif aux équipements sous pression. Les points suivants, qui s'appliquent aux réacteurs, y sont mentionnés :

- les équipements sous pression doivent être conçus pour supporter des charges correspondant à l'usage envisagé ainsi que pour d'autres conditions de fonctionnement raisonnablement prévisibles, avec notamment la prise en compte de la décomposition de fluides instables.
- Des dispositifs de protection (soupapes de sûreté, dispositifs à disques de rupture) sont prévus pour la limitation directe de la pression lorsque les limites admissibles pourraient être dépassées. Ils doivent être conçus et construits de façon à être fiables et adaptés aux conditions de service et à prendre en compte, s'il y a lieu, les exigences en matière de maintenance et d'essais de dispositifs.

Enfin, la directive européenne 98/94/CE [3] qui concerne la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail s'applique également. L'essentiel du droit communautaire relatif à ce texte était déjà transposé en droit français par le décret N° 92-1261 du 3 décembre 1992. La protection des travailleurs doit notamment être assurée :

- par la suppression ou la réduction des risques présentés par un agent chimique dangereux sur les lieux de travail,

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

- par la conception de procédés propres à éviter ou réduire le plus possible la libération d'agents chimiques dangereux,
- par l'atténuation des effets physiques dangereux dus aux substances ou aux mélanges de substances chimiques instables.

3.2 L'ANALYSE DE RISQUES

Pour répondre aux exigences des législations issues de la directive 96/82/CE (SEVESO II) de 1996, de la directive 97/23/CE concernant les appareils sous pression et de la directive 98/94/CE concernant la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs, les concepteurs et les exploitants de procédés chimiques sont tenus d'en analyser les risques et de mettre en œuvre les mesures propres à en réduire la probabilité et les effets. L'INERIS a examiné particulièrement les exigences issues de la directive SEVESO II et de sa transposition en droit français à travers le livre V titre I du code de l'environnement (législation sur les installations classées) qui demande la réalisation d'une étude de danger comme préalable à l'exploitation d'une installation soumise à autorisation. Le résultat de ce travail fait l'objet d'une série de rapports disponibles sur le site Internet de l'INERIS[4]

Il existe différentes méthodes d'analyse de risques adaptées aux installations industrielles. Le rapport intitulé "outils d'analyse des risques générés par une installation industrielle"[5] décrit celles qui sont le plus couramment utilisées dans l'industrie. Parmi celles-ci, l'HAZOP semble être la méthode la mieux adaptée aux besoins de l'analyse des risques d'emballage thermique dans la mesure où elle permet de mettre en évidence les effets de la dérive des paramètres qui influencent directement le comportement de la réaction chimique, tels que la température, le débit de réactifs, l'agitation ou le refroidissement. Pour apprécier l'influence de ces paramètres, il est naturellement nécessaire de connaître les propriétés des substances mises en œuvre et leur comportement au sein du procédé.

D'une façon générale, l'analyse des risques permet de croiser un ensemble d'informations relatives à la connaissance du procédé, aux risques inhérents aux produits, aux risques de mise en œuvre de réactions chimiques non désirées, ainsi qu'aux facteurs organisationnels. L'objectif est d'évaluer la gravité que représente une situation donnée et d'apprécier la probabilité que cette situation se produise. On examine ensuite l'influence des moyens de sécurité tant de prévention que de protection, qualifiés de barrières ou dispositifs de sécurité. Eventuellement des mesures supplémentaires sont préconisées. Lors de l'examen des barrières de sécurité, on en profite pour déterminer celles qui paraissent essentielles et qui seront désignées comme « éléments importants pour la sécurité ». Les situations les plus dangereuses sont identifiées comme des scénarios à modéliser pour examiner de manière quantitative leurs conséquences.

L'analyse de risques est réalisée en plusieurs étapes. La première consiste à identifier les dangers, leurs sources et les éléments qui peuvent être la cible des conséquences d'un accident. L'utilisation d'une méthode d'analyse de risques permet ensuite de décrire les scénarios d'accident et d'identifier les barrières existantes. A partir de là, le risque est estimé en termes de gravité et de probabilité. L'acceptabilité de la menace est étudiée en fonction des attentes des différentes parties prenantes : exploitant, administration, élus, riverains et public. Si le risque est jugé inacceptable des barrières supplémentaires, organisationnelles (actions régies par des procédures) ou techniques (actions régies par des alarmes et des automatismes) sont proposées afin d'aboutir à un niveau de gravité et de probabilité jugé acceptable. Dans le cadre d'une étude de dangers, il est d'usage de procéder à l'analyse en deux étapes. Une étude préliminaire des risques permet d'identifier les scénarios les plus critiques qui font ensuite l'objet d'une étude détaillée.

Pour les procédés chimiques, la conduite de cette démarche d'analyse de risque ne peut être menée efficacement que si l'on dispose d'une bonne connaissance du potentiel de danger d'origine thermique. Une bibliographie importante existe dans ce domaine. On peut, par exemple, se reporter au document INRS [6].

En préalable à l'analyse de risques il faut de plus disposer d'informations sur les points suivants :

- le retour d'expérience (incidents, accidents) propre à l'installation ainsi qu'à d'autres installations du même type ;
- les différents risques inhérents à chacun des produits mis en jeu : propriétés physiques, propriétés chimiques, toxicité, explosibilité...
- les caractéristiques du procédé (processus opératoire, mode de contrôle, dispositifs de sécurité, capacité de refroidissement) et les déviations possibles ;
- le mécanisme réactionnel ;
- les caractéristiques thermocinétiques de la réaction chimique.

Ces éléments et leur influence sur la sécurité du procédé sont présentés en détail dans la suite de ce rapport.

3.3 L'ACCIDENTOLOGIE

L'importance du retour d'expérience dans le domaine de la sécurité est bien connu. L'emballement de réaction représente 26,5 % des accidents recensés dans le monde, au cours de la période 1960-2000, dans le domaine de la pétrochimie. L'étude des accidents qui ont eu lieu par le passé est particulièrement intéressante, dans le cas du risque thermique, dans la mesure où elle aide à identifier les facteurs d'influence qui gouvernent le phénomène [7]. Pour illustrer ce point nous donnons quelques éléments relatifs à des accidents industriels bien connus.

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

3.3.1 ACCIDENT DE SEVESO

3.3.1.1 LES CIRCONSTANCES

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

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

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

Dans les jours qui suivent 447 personnes sont soignées pour des brûlures caustiques. Dans le mois suivant des symptômes de chloracnée liés à l'empoisonnement par la dioxine sont identifiés chez 187 personnes.

L'usine paie 650 MF en dépollution et indemnisation. En 1983, les responsables sont condamnés à des peines d'emprisonnement avec sursis de 2,5 à 5 ans.

3.3.1.2 LE PROCEDE

La réaction chimique mise en œuvre dans le procédé est donnée sur la figure 2. Elle consiste en une hydrolyse du tétrachlorobenzène (TCB) en présence de soude pour obtenir le sel de trichlorophénol. La réaction a lieu entre 135 et 170 °C et pour cela le réacteur est chauffé avec de la vapeur à 12 bars. Le réacteur contient de l'éthylène glycol et aussi du xylène qui permet d'éliminer l'eau produite par la réaction par distillation azéotropique. A la fin de la réaction le xylène est distillé à pression atmosphérique puis l'éthylène glycol est distillé sous vide. La masse réactionnelle est ensuite traitée à l'eau et à l'acide pour libérer le phénol par la réaction (1). Au dessus de 230 °C la vitesse de la réaction (2) qui produit la dioxine par dimérisation du trichlorophénate de sodium augmente sensiblement.

3.3.1.4 LES ENSEIGNEMENTS

Le niveau de liquide dans le réacteur est moins haut que les épingles du système de chauffage du réacteur. La température de paroi au dessus de la surface de liquide peut alors atteindre les 230 °C. Lors de l'arrêt de chauffe, la paroi non baignée par le liquide se refroidit moins vite, induisant à cet endroit des réactions susceptibles de produire des composés gazeux très toxiques dont la TCDD (2,3,7,8 tétrachlorodibenzodioxin).

Les conclusions d'une étude menée sur les causes de l'accident indiquent :

- ✘ que des mélanges contenant plus de 85 % de la quantité de solvant initial n'auraient pas conduit à un emballement;
- ✘ que l'énergie d'activation de la réaction d'activation n'a pu être obtenue que de façon très « marginale »
- ✘ qu'avec une période d'agitation un peu plus longue ou un peu plus de solvant restant, l'accident aurait pu être évité.

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

Il est fréquent dans les installations multi-produits que les systèmes de décharge de pression soient définis sur des scénarios indépendants de l'emballement thermique : cas d'incendie, de surchauffe et qui ne nécessitent pas de dispositifs de rétention en ligne. Lorsqu'une réaction d'emballement survient, il y a alors dispersion d'un flux biphasique dans le voisinage. Il est donc important d'examiner, dans une hypothèse d'emballement de réaction, s'il ne convient pas d'interposer au moins une rétention sur la ligne de décharge du réacteur.

3.3.2 ACCIDENT DE BHOPAL

3.3.2.1 LES CIRCONSTANCES

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

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

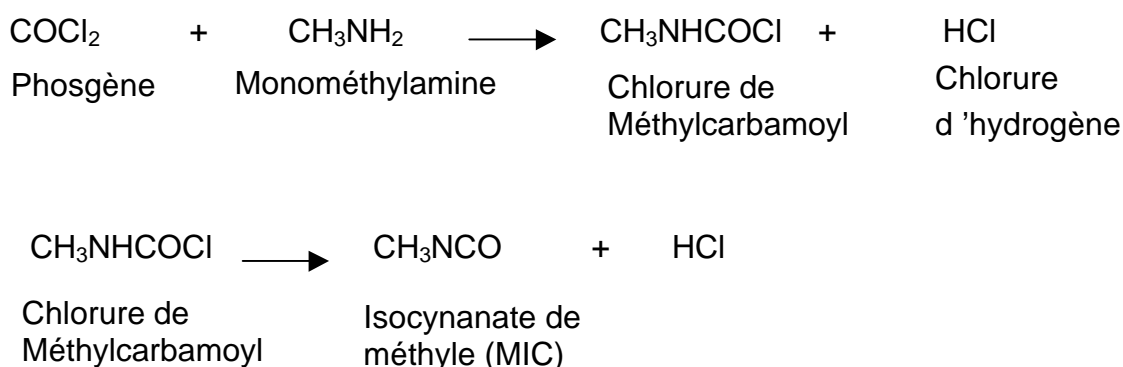
Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

3.3.2.2 LE PROCEDE

Le MIC est un intermédiaire de fabrication d'un insecticide appelé Sevin. Il y a trois réservoirs adjacents de stockage du MIC dont la capacité de travail unitaire est de 45 tonnes. Ces réservoirs résistent à une surpression relative de 2,75 bars. Ils sont à demi enfouis dans le sol, la partie supérieure étant recouverte de terre et d'une dalle en béton, de façon à les isoler thermiquement et à les protéger d'un feu externe éventuel. Il est prévu de les maintenir à la température de 0 °C avec un ciel d'azote sec. Ce gaz est utilisé pour transférer le produit pour utilisation ou simplement pour le faire passer d'un réservoir à un autre.

Les réservoirs peuvent être connectés à une tour de lavage utilisant une solution à 10 % de soude caustique et à une torche.



Fabrication de l'insecticide Sevin par réaction de l'Isocyanate de méthyle :

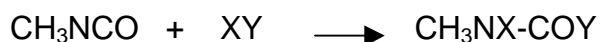


Figure 3 : Chimie de la réaction à Bhopal

3.3.2.3 L'ACCIDENT

Le système de maintien à basse température est hors service depuis le mois de juin et l'alarme de température haute est déconnectée. Le système de production d'azote ne fonctionne plus depuis le mois d'octobre et donc le ciel du réservoir est à pression atmosphérique depuis cette date.

Environ 500 kg d'eau sont introduits de façon intempestive dans le réservoir qui contient environ 43 tonnes de MIC. Cette eau réagit rapidement avec le phosgène présent qui sert à la stabilisation du MIC contre la polymérisation spontanée. L'eau réagit ensuite avec le MIC, produisant du CO₂ responsable de l'augmentation de la pression dans le réservoir. Cette réaction contribue aussi à élever la température jusqu'à provoquer la réaction violente de polymérisation du MIC. Celle-ci produit une élévation de la pression relative jusqu'à 12 bars, bien que la vanne de purge soit ouverte. Cette pression correspond à trois fois la valeur de pression à laquelle les

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

réservoirs sont éprouvés. La température maximale atteinte est évaluée à 250 °C. Environ 2/3 du MIC initialement présent est dispersé dans l'atmosphère.

A Bhopal, les performances du scrubber étaient insuffisantes pour neutraliser une émission accidentelle puisque la quantité de soude qu'il contenait ne pouvait neutraliser que 3,5 des 30 tonnes de MIC déchargées.

La torche était hors service. Il n'était toutefois pas sûr qu'elle ait pu absorber un débit de 15 à 20 tonnes de MIC par heure.

3.3.2.4 LES ENSEIGNEMENTS

Si la production de très grande quantités d'un produit toxique avait été évitée et si le site avait été éloigné d'une zone urbaine, les conséquences auraient été mineures.

La possibilité de stocker d'aussi grandes quantités de MIC (135 tonnes au total pour 45 jours de consommation en production de Sevin) est une erreur importante de conception du procédé. Le seuil admis par la Directive européenne était alors d'une tonne.

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

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

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

3.3.3 ACCIDENT DE GRIESHEIM

3.3.3.1 LES CIRCONSTANCES

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

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

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

3.3.3.2 LE PROCEDE

Il consiste à réaliser la réaction du méthanol sur l'orthochlorobenzène en présence de soude pour produire l'orthonitroanisole. La soude est ajoutée par coulée sur un pied de cuve constitué d'un mélange de méthanol et d'orthochlorobenzène. Le ciel du réacteur est partiellement inerté à l'azote et la réaction est réalisée à 80 °C sous une pression absolue de 10 bars. Avant le début de la coulée, l'agitateur est arrêté et le trou d'homme est ouvert. Le réacteur de 36 m³ est piloté manuellement.

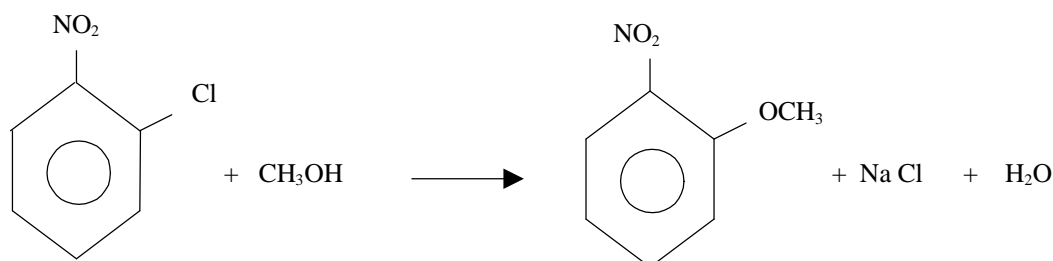


Figure 4 : Chimie de la réaction à Griesheim

3.3.3.3 L'ACCIDENT

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

3.3.3.4 LES ENSEIGNEMENTS

Une réaction qui fait intervenir un produit nitré en conditions alcalines doit être considérée comme critique car sa stabilité se trouve alors fortement abaissée.

Dans un système semi batch susceptible de donner lieu à emballement thermique, le bon fonctionnement de l'agitation doit être contrôlé en permanence, de préférence par mesure de la puissance électrique consommée. Des automatismes doivent asservir les actions.

La soupape de sécurité, qui n'était pas dimensionnée pour le scénario, a quand même correctement fonctionné, mais il n'y avait pas de système d'arrêt des effluents en aval.

Les produits secondaires de décomposition qui sont formés lors d'un emballement de réaction sont très différents du produit normalement fabriqué (c'est aussi le cas de l'accident de Seveso). Leur toxicité doit être connue et la nécessité de prévoir une rétention sur la ligne d'évent doit être discuté en tenant compte de la nature de ces produits.

Le retour d'expérience sur les procédés d'un même type n'a pas été exploité.

Cet accident a eu des implications importantes tant pour l'exploitant que sur la réglementation allemande en la matière.

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

3.3.4 EMBALLEMENT D'UNE REACTION PHENOL/FORMALDEHYDE

3.3.4.1 LES CIRCONSTANCES

Il s'agit d'une réaction très répandue dans l'industrie chimique pour la fabrication de résines. Elle est aussi responsable d'un grand nombre d'accidents d'emballement de réaction. A titre d'exemple, J. Bickerton [8] rapporte un incident d'emballement survenu dans une fabrication par batch d'une résine formo-phénolique particulière.

3.3.4.2 LE PROCEDE

Les deux réactifs sont chargés dans le réacteur avec une première charge de catalyseur. Ce mélange est agité et chauffé à la vapeur jusqu'à la température de démarrage de la réaction. Le réacteur est ensuite refroidi pour assurer le contrôle de la réaction et ceci en deux étapes qui mettent en jeu successivement la partie haute puis la partie basse de la double enveloppe. Un refroidissement supplémentaire est aussi assuré par le supérieur lorsque la masse réactionnelle est au reflux. En fin de réaction, une deuxième charge de catalyseur est ajoutée et un chauffage est de nouveau appliqué pour terminer la réaction.

3.3.4.3 L'INCIDENT

Alors que le batch est chauffé pour atteindre la température de démarrage de la réaction, l'opérateur prépare la deuxième charge de catalyseur. Il arrête le chauffage à une température de plus de 7°C supérieure à la température prévue. Il procède alors simultanément au refroidissement des parties hautes et basses du réacteur. Bien que le condenseur soit en marche la température continue à monter. Il applique alors une procédure de mise sous vide du réacteur pour obtenir un refroidissement supplémentaire (chaleur de vaporisation). L'alarme est déclenchée et le bâtiment est évacué. Lorsque la température atteint 130 °C, plus de 60 % de la masse réactionnelle est expulsée par le circuit de décharge.

3.3.4.4 LES ENSEIGNEMENTS

Les conclusions de l'enquête font apparaître, dans ce cas particulier de procédé batch, que les conditions de travail sont critiques en l'absence du condenseur et que celui-ci est, en fait, partiellement obstrué. Il apparaît ainsi :

- que le procédé est trop sensible à des déviations mineures,
- que le programme de maintenance ne permet pas de détecter la formation de produits solides dans les tubes du condenseur,
- qu'il n'y a pas d'alarme de température sur le réacteur.

Dans le cas d'un procédé qui utilise une coulée, il convient aussi :

- de surveiller le phénomène d'accumulation, en particulier en interrompant la coulée (ici le formaldéhyde) si la température est insuffisante,
- de placer un limiteur de débit sur la ligne d'alimentation,
- d'asservir, l'alimentation du produit coulé à la température du réacteur pour pouvoir l'interrompre en cas de valeur trop élevée pour éviter une polymérisation simultanée du produit.

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

3.3.5 RECHERCHES DE DONNEES SUR L'ACCIDENTOLOGIE

Cette recherche exploite en premier lieu les informations relatives au site industriel examiné. Il est en général facile de l'élargir aux connaissances que l'industriel a des incidents ou accidents qui sont survenus dans la même branche d'activité. De façon plus générale on pourra examiner les données de la littérature ou effectuer des recherches sur des bases de données : base ARIA du Barpi (<http://aria.environnement.gouv.fr>), base de données de l'agence fédérale américaine US Chemical Safety and Hazard Investigation Board (<http://www.cbs.gov/>).

3.3.6 ELEMENTS SUR LES REACTIONS CHIMIQUES AYANT ETE IMPLIQUEES DANS LES ACCIDENTS RECENSES

Sur la base d'une étude qui a permis de recenser 189 accidents sur une période allant de 1962 à 1984, on relève [9], [10], parmi les types de réactions incriminées, les polymérisations (34%), les nitrations (8%), les sulfonations (7%), les réactions d'hydrolyse (5%), les salifications (4%), les halogénations (4%), les alkylations (3%), les aminations ((2%), les diazotations (2%), les réactions d'oxydation (1%), les estérifications ((0,5 %). On notera que la plupart de ces réactions sont connues comme étant très exothermiques ou susceptibles de dégager d'importantes quantités de produits gazeux. Par ailleurs, parmi les réactions de polymérisation répertoriées, près d'un tiers sont des réactions de synthèse de résines formo-phénoliques. Ces réactions, qui sont d'une grande importance industrielle, font pourtant partie de celles qui ont été le plus étudiées, tant sur le plan de la chimie que de la sécurité de mise en œuvre. Elles sont, à ce titre, l'objet d'une abondante littérature. C'est ainsi que malgré une bonne connaissance de la chimie ou des paramètres de sécurité d'un procédé, des pertes de contrôle de réactions restent envisageables du fait d'une mauvaise conception ou d'un dysfonctionnement de conduite d'une installation.

Par ailleurs une recherche bibliographique relative au développement de réactions non contrôlées dans l'industrie a notamment mis en évidence que, parmi les causes identifiées d'accidents :

- 25 % sont liées à une mauvaise connaissance de la chimie et des paramètres de sécurité du procédé,
- 75 % sont imputables à un défaut de conception ou de fonctionnement des installations (pannes, déviation des paramètres opératoires, erreur opératoire...).

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

4. LA THEORIE D'EMBALLEMENT THERMIQUE

4.1 BILAN DE CHALEUR

L'emballement thermique résulte de la perte du contrôle de la température d'un système réactionnel du fait de la chaleur dégagée par des réactions chimiques attendues ou non. En fonction de l'exothermicité de ces réactions, l'emballement thermique peut conduire à l'explosion thermique du système accompagnée d'une perte de confinement et de la diffusion de produits toxiques et/ou inflammables dans l'environnement. En cas d'éclatement du réacteur de projections de débris sont à redouter.

Le terme d'emballement de réaction se réfère à la perte de contrôle d'une réaction chimique identifiée.

La maîtrise de la température d'un système réactionnel est gouvernée par le bilan de chaleur [11], [12]. Si toute la chaleur qui est produite ou qui entre dans un système ne peut pas être évacuée, la température monte. Si à la nouvelle température atteinte, un équilibre thermique n'est pas obtenu, la température continue à monter. Ceci peut aller jusqu'à l'emballement ou l'explosion thermique du système.

Les sources de chaleur peuvent avoir différentes origines :

- ◆ L'apport de chaleur par source externe
 - Chauffage volontaire de la masse réactionnelle
 - Chauffage involontaire – incendie dans l'atelier, température ambiante élevée ...
- ◆ La chaleur de réaction
 - Réaction principale
 - Réactions secondaires
 - Décompositions exothermiques
- ◆ La chaleur d'hydratation
- ◆ La chaleur de solvatation
- ◆ La chaleur de transition de phase
 - Condensation
 - Solidification
 - Formes cristallines
- ◆ La chaleur thermodynamique (variation de volume, pression, entropie ... dans le système)
- ◆ La chaleur due à une action mécanique ...

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

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

- ◆ Le transfert de chaleur du centre du système réactionnel jusqu'à la paroi du contenant,
 - Conduction
 - Convection
- ◆ Le transfert de chaleur du contenant vers l'extérieur,
 - Conduction,
 - Convection
 - Rayonnement
- ◆ Les dispositifs spécifiques de refroidissement
 - Double enveloppe
 - Serpentins
 - Reflux
 - Echangeurs à l'extérieur du réacteur
- ◆ La chaleur de transition de phase
 - Evaporation
 - Fusion ...
- ◆ La chaleur thermodynamique (variation de volume, pression, entropie ... dans le système)

Ces listes ne sont pas exhaustives.

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

Ces informations n'étant pas toujours facilement disponibles, on privilégie plutôt une approche simple dans la mesure où elle permet d'appréhender les risques correctement.

L'analyse des risques d'un emballement thermique peut se diviser en deux parties :

- 1) Les réactions chimiques (et effets thermodynamiques au sens large),
- 2) Les caractéristiques physiques du système réactionnel (taille, forme du réacteur, mode opératoire, confinement et pression, température et concentrations locales due à l'hétérogénéité du système).

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

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

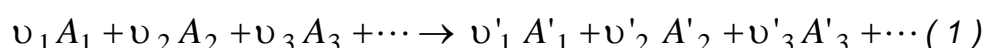
chimique. Au laboratoire, on caractérise la thermodynamique et la cinétique de la réaction. Cette caractérisation est indépendante de la taille ou de la forme du réacteur ou de son mode de fonctionnement.

Ce sont les caractéristiques physiques du système réactionnel qui sont déterminantes pour l'évolution de la température, de la pression et de la concentration des constituants. Pour la même réaction et la même composition initiale de la masse réactionnelle, l'évolution de la température dans un réacteur correctement refroidi ne sera pas la même par rapport à un autre sans refroidissement.

Il est donc clair qu'il faut deux modèles pour déterminer le risque d'emballement thermique d'un système réactionnel, l'un pour traiter de la production de chaleur (aspect chimique) et l'autre pour traiter de la dissipation de la chaleur (aspect physique).

4.2 RAPPEL DES FONDAMENTAUX DE LA CINÉTIQUE DES RÉACTIONS CHIMIQUES

De manière générale on peut écrire une réaction chimique de la façon suivante :



A_i étant le constituant i et ν_i son coefficient stœchiométrique.

On définit la vitesse de la réaction chimique par la dérivée de l'avancement de réaction par rapport au temps :

$$\text{vitesse de réaction} = \omega \equiv \frac{d\alpha}{dt} = -\frac{dn_i}{\nu_i dt} \quad (2)$$

ou α étant le taux d'avancement, n_i étant le nombre de moles du constituant i , et t étant le temps. C'est une grandeur extensive qui s'exprime en mole.s⁻¹.

La vitesse volumique de réaction, c'est la vitesse de réaction ramenée à l'unité de volume :

$$\text{vitesse volumique de réaction} = r \equiv \frac{\omega}{V} = -\frac{dC_i}{\nu_i dt} \quad (3)$$

ou V étant le volume du système réactionnel (constant dans ce cas) et C_i étant la concentration du constituant i .

C'est une grandeur intensive qui s'exprime en mole.m⁻³.s⁻¹.

Lorsque le volume du système est constant, on utilise la vitesse volumique (grandeur intensive) de préférence à la vitesse de réaction (grandeur extensive). Quand il n'y a pas d'ambiguïté, on parle simplement de vitesse de réaction, même pour la vitesse volumique.

L'expression de la vitesse est de la forme :

$$V = K[A]^p[B]^q \quad (4)$$

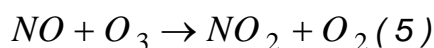
Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCÉDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

où la somme des exposants p et q, déterminés expérimentalement donne l'ordre global de la réaction.

La plupart des réactions chimiques ne sont pas « simples » sur le plan cinétique mais sont composées de plusieurs étapes entre les réactifs initiaux et les produits finaux. Des réactions chimiques complexes sont composées d'une séquence de réactions élémentaires, chacune d'elles procédant en une seule étape.

Par exemple, la réaction suivante, qui a été étudiée expérimentalement, est une réaction élémentaire :



La réaction chimique a lieu lorsque la molécule de NO entre en collision avec la molécule de O₃ avec suffisamment d'énergie cinétique pour franchir la barrière de l'énergie d'activation (figure 5).

La vitesse de réaction est la suivante :

$$vitesse\ de\ réaction = -\frac{dC_{NO}}{dt} = k C_{NO} \cdot C_{O_3} \quad (6)$$

L'ordre d'une réaction élémentaire est toujours égal à sa molécularité, c'est à dire au nombre d'entités chimiques (molécules, ions, radicaux) qui participent à la réaction. Dans le cas présent, l'ordre de réaction global est 2.

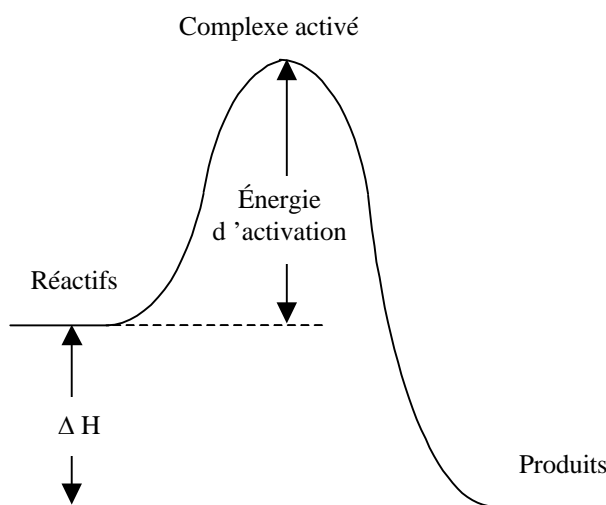


Figure 5 : illustration de l'énergie d'activation d'une réaction

La réaction suivante est d'ordre 1 :



$$\text{vitesse de réaction} = -\frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = k C_{N_2O_5} \quad (8)$$

Les réactions élémentaires d'ordre de 3 et au-dessus sont rares.

Pour les réactions élémentaires, la loi d'Arrhénius décrit la dépendance de la constante k sur la température :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

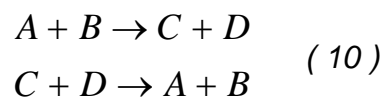
k_0 est le facteur pré-exponentiel et E_a est l'énergie d'activation.

De manière générale, la vitesse de réaction est fonction de :

- ◆ la concentration des réactifs,
- ◆ la nature et la concentration des solvants et d'autres produits qui ne participent dans la réaction directement,
- ◆ la présence de catalyseurs (nature et quantité),
- ◆ la température du système réactionnel,
- ◆ la pression du système réactionnel.

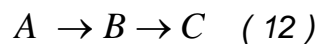
Mais un très grand nombre des réactions à intérêt industriel sont des systèmes réactionnels complexes avec,

des réactions de retour :



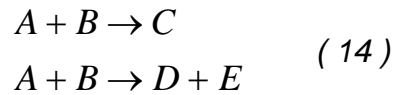
$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \cdot C_B - k_2 C_C \cdot C_D \quad (11)$$

des réactions successives



$$-\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (13)$$

des réactions parallèles :



$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2) C_A C_B \quad (15)$$

A noter que les vitesses de réaction globales des systèmes réactionnels (10), (12) et (14), *ne suivent pas la loi d'Arrhenius* sur toute la gamme de température et de concentrations et montrent une dépendance sur la température complexe.

En revanche, sur une plage limitée, le modèle

$$\begin{aligned}
 -\frac{dC_A}{dt} &= k' C_A^a C_B^b C_C^c C_D^d \dots \\
 k' &= k_0' \exp\left(\frac{-E'_a}{RT}\right)
 \end{aligned}
 \quad (16)$$

décrit la vitesse de réaction avec suffisamment de précision selon la forme de la loi d'Arrhenius. Les paramètres E'_a (l'énergie d'activation apparente) et k_0' ainsi que les ordres de réaction sont, en règle générale, dépourvus de signification physico-chimique. C'est la raison pour laquelle on doit éviter l'utilisation des modèles cinétiques en dehors de leur plage de validité.

D'autres modèles cinétiques peuvent être construits sur la base de la connaissance de toutes les étapes de réaction élémentaire ou par assimilation à d'autres modèles cinétiques existant. Ce qui est commun à virtuellement tous les modèles cinétiques c'est la dépendance exponentielle de l'inverse température comme décrit par la loi d'Arrhenius.

4.3 LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU SYSTEME REACTIONNEL

L'intégration d'un mécanisme de refroidissement dans le bilan de chaleur passe obligatoirement par un modèle. Les modèles les plus simples ont l'avantage d'être facile d'utilisation et dans certains cas, sont suffisants pour appréhender les risque d'emballement. Dans d'autres cas, ils sont trop simples pour décrire le système correctement.

4.4 THEORIE DE SEMENOV

Ce modèle d'explosion thermique a été élaboré par SEMENOV pour prédire le risque d'emballement thermique d'un milieu réactionnel homogène en fonction de la taille du système, de la température et de la cinétique de la réaction chimique. La résistance au transfert de chaleur se trouve au niveau de la paroi du réacteur. Cette théorie s'applique aux réacteurs batch (ni entrée de réactif, ni sortie de produits) parfaitement agités et contenant une masse réactionnelle homogène.

Pour simplifier l'exposé, nous allons nous intéresser à un réacteur hypothétique de forme cubique, d'arête L, représenté sur la figure 6.

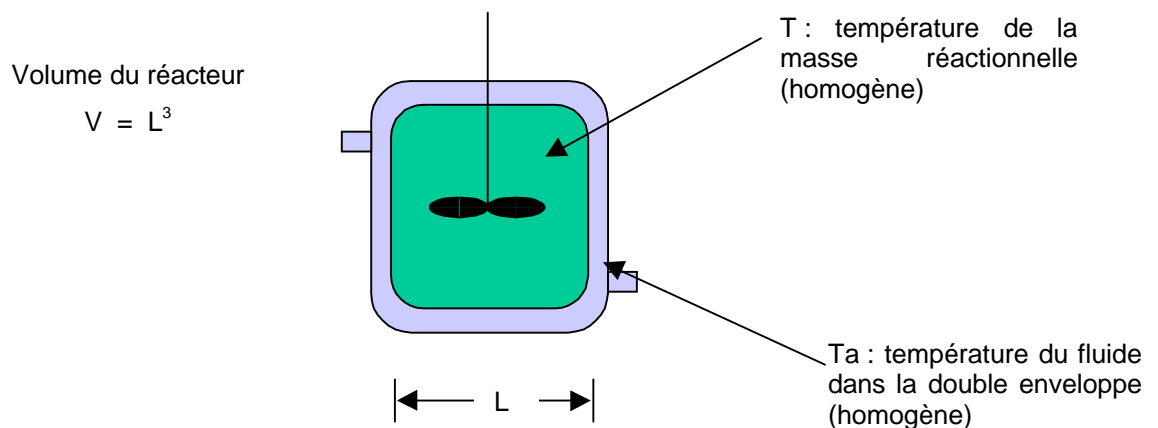


Figure 6: principe de réacteur parfaitement agité

Pour une réaction de type $A + B \rightarrow C + D$, on peut écrire la formule de la vitesse de réaction de manière suivante :

$$r = \frac{dC_C}{dt} = k_0 C_A^n C_B^m \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (17)$$

et le flux de chaleur produit dans le réacteur de façon homogène :

$$q_p = -\Delta H_r \cdot r \cdot L^3 \quad (18)$$

où ΔH_r est l'enthalpie de la réaction.

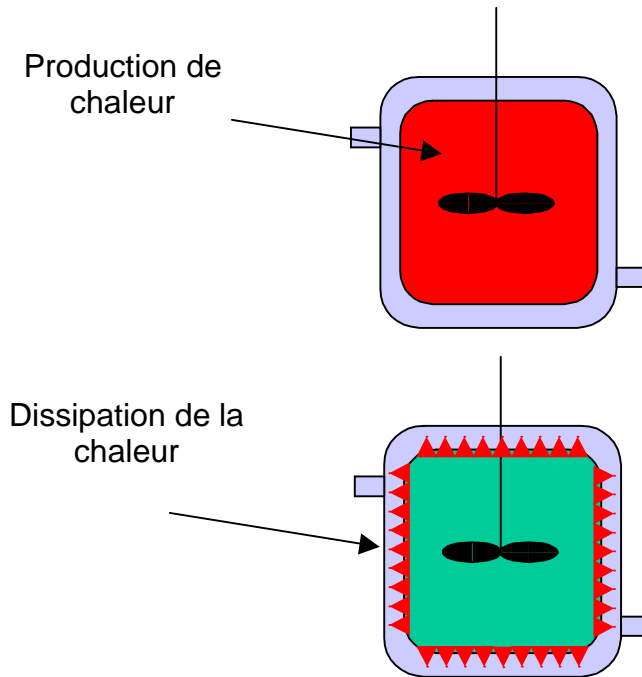


Figure 7 : production et dissipation de chaleur dans le réacteur

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

$$q_d = U \cdot (6L^2) (T - T_a) \quad (19)$$

où U est le coefficient de transfert de chaleur et T_a est la température ambiante (température du fluide de refroidissement).

Avec les formules (18) et (19), on peut comparer graphiquement le flux de chaleur produit par la réaction chimique (courbe) avec celui de la chaleur dissipée (droites) :

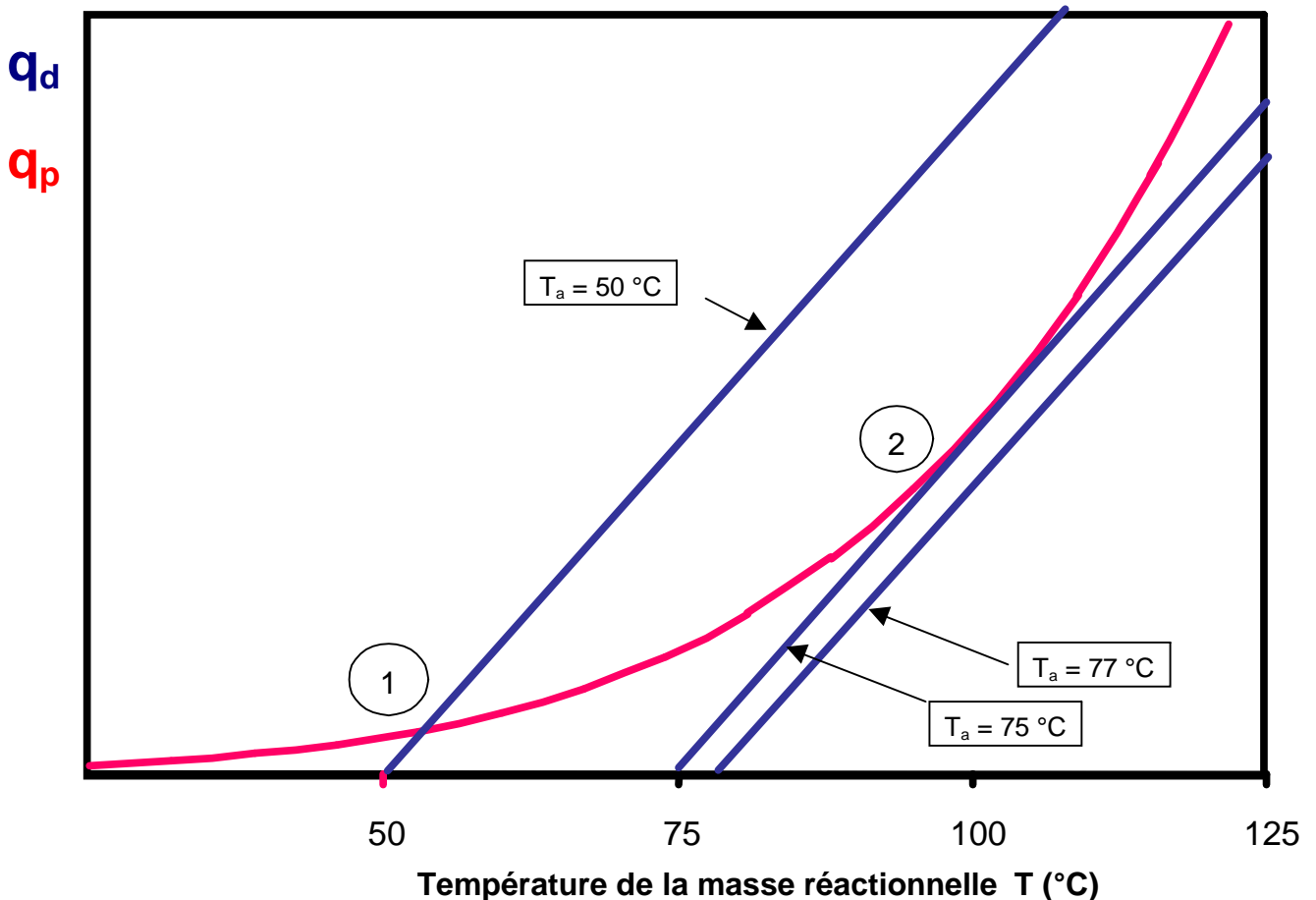


Figure 8: comparaison de la chaleur produite et de la chaleur dissipée

La pente des droites est donnée par la formule (19) : pente = $6 \cdot U L^2$.

Pour la droite de refroidissement avec $T_a = 50 \text{ °C}$, on observe un point d'équilibre au repère 1 où toute la chaleur produite par la réaction chimique est dissipée. C'est un équilibre stable car le système réagit à des variations de température en revenant vers ce point. Lorsque la température de T_a monte jusqu'à 75 °C , le point d'équilibre se trouve tangent à la courbe de production de chaleur ; c'est un équilibre non-stable ou état critique. Pour toutes les températures de $T_a > 75 \text{ °C}$, il n'y a plus de point d'équilibre, le flux de chaleur produit est toujours supérieur à celui de la dissipation et on se dirige vers l'explosion thermique du système.

Une autre possibilité de perte de maîtrise de la température de la masse réactionnelle peut venir d'une modification du coefficient de transfert de chaleur (encrassement de la double enveloppe, vitesse d'agitation ...) ou de l'utilisation d'un réacteur de taille différente.

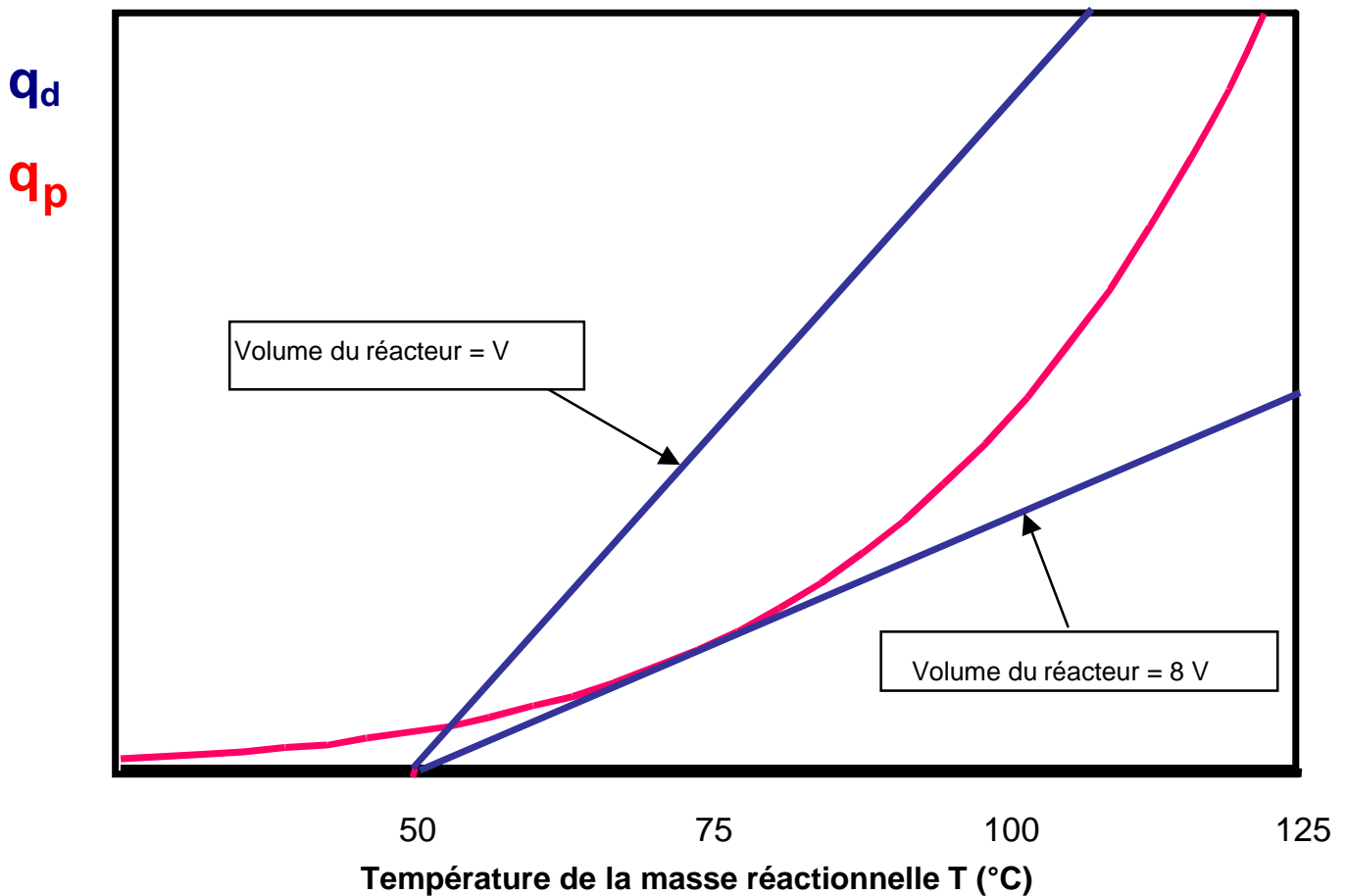


Figure 9 : chaleur produite et chaleur dissipée, effet du volume du réacteur

En augmentant le volume du réacteur et avec la même T_a , on passe d'un état stable à un état critique.

Au point critique :

$$q_p = q_d \quad (20)$$

$$\text{et } \frac{dq_p}{dT} = \frac{dq_d}{dT}$$

Ces deux formules ainsi que les formules (17), (18) et (19) conduisent à dégager la loi d'échelle suivante qui définit la taille critique d'un réacteur au delà de laquelle il y a explosion thermique :

$$L_{critique} = \left(\frac{6UR}{-\Delta H_r k_0 E_a} \right) T_a^2 \exp\left(\frac{E_a}{RT_a} - 1 \right) \quad (21)$$

5. EMBALLEMENT THERMIQUE DE REACTION : DESCRIPTION SYNTHETIQUE DU PHENOMENE

5.1 EMBALLEMENT THERMIQUE D'UN REACTEUR INDUSTRIEL

Le phénomène d'emballement thermique correspond à la perte de contrôle de la température d'une substance chimique ou d'un milieu réactionnel placés au sein d'une enceinte ou d'un système fermé.

Les réactions chimiques exothermiques sont celles qui présentent un potentiel de danger en matière d'emballement de réaction. La mesure de la chaleur de réaction (ΔH) est donc une première indication de la criticité d'un processus. Les circonstances accidentelles, résultent très généralement d'une forte réduction des capacités d'échange thermique. L'analyse des risques [13] se fait donc en considérant le cas le plus sévère : celui des conditions adiabatiques pour lequel la totalité du potentiel énergétique d'une réaction est utilisé pour élever la température de la masse réactionnelle.

Sur la figure 10, au moment de la perte de contrôle (PC), le système devient adiabatique. La chaleur de réaction potentiellement disponible à ce moment est dégagée par la réaction de synthèse. La température de la masse réactionnelle passe de la température de procédé T_p à la température maximale de la réaction de synthèse (MTSR). A cette nouvelle température, si tous les composants présents sont stables, la réaction se termine et l'on peut obtenir un retour à la température ambiante. Par contre, des composés instables à la température MTSR vont se décomposer en libérant une chaleur excédentaire qui conduira à l'emballement réactionnel.

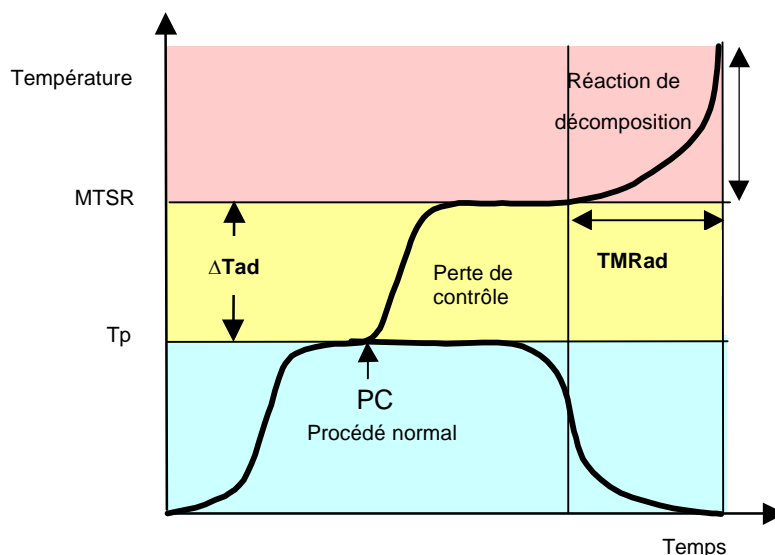


Figure 10 : schéma des conditions d'un emballement thermique

En pratique, l'élévation de température (ΔT_{ad}), potentiellement accessible en conditions adiabatiques, est donnée par l'expression :

Réf. : INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

$$\Delta T_{ad} = \frac{n \cdot \Delta H}{m \cdot C_p} \quad (22)$$

avec : n : nombre de moles de réactif, ΔH : enthalpie ou chaleur de réaction, m : la masse réactionnelle, C_p : chaleur spécifique par unité de masse du mélange.

La chaleur de réaction ΔH est ici relative à la réaction normalement mise en œuvre dans le procédé. La valeur de ΔT_{ad} dépend toutefois du degré d'avancement de la réaction au moment de l'apparition des conditions adiabatiques. L'intérêt de cette mesure est de pouvoir évaluer la nouvelle température (**température maximale de la réaction de synthèse, notée MTSR sur la figure 10**) vers laquelle un système réactionnel est susceptible d'évoluer en cas de perte de contrôle du procédé.

Un autre indicateur couramment utilisé est **le temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximale en conditions adiabatiques, TMR_{ad}** . Cette valeur permet d'apprécier la probabilité d'obtenir les conditions d'un emballement thermique. Elle est donnée par l'expression :

$$TMR_{ad} = \frac{C_p R T_0^2}{\left(\frac{dq_0}{dt}\right) E_a} \quad (23)$$

avec, R : constante des gaz parfaits ; T_0 : température absolue initiale ; dq_0/dt : flux de chaleur produit par la réaction à la température T_0 et E_a : énergie d'activation. Sur la figure 10, $T_0 = MTSR$.

Certains auteurs estiment que la température à laquelle la valeur de TMR_{ad} devient supérieure à 24 heures, notée $T_{(TMR_{ad} = 24 \text{ h})}$, est une température seuil permettant de définir la criticité d'un procédé chimique.

En pratique, la valeur de TMR_{ad} dépend des caractéristiques des réactions de décomposition qui sont susceptibles d'apparaître à la température T_{MTSR} .

Lors de la mise en œuvre d'un procédé, ce phénomène est susceptible de se produire quand la quantité de chaleur produite au sein du milieu réactionnel est supérieure à la quantité de chaleur qu'il est possible d'évacuer.

La production de chaleur au sein d'un milieu réactionnel peut être due à une transformation physique exothermique (cristallisations, mélanges.....) ou chimique. Dans ce dernier cas, le milieu réactionnel peut subir une élévation de température :

- du fait de l'exothermicité d'une réaction chimique (principale ou secondaire, désirée ou non),
- lorsqu'il est composé de substances qui sont portées à une température supérieure à leur température de décomposition,

- lorsqu'il est composé de substances dont la décomposition est autocatalytique,
- lorsqu'il est le siège d'une réaction produisant des gaz.

La production de chaleur, ou la puissance thermique d'une réaction chimique ($\frac{dQ_p}{dt}$), est proportionnelle au volume du milieu réactionnel, V , à l'enthalpie de la réaction, ΔH_R et à la vitesse de réaction, r ; cette dernière étant elle-même une fonction exponentielle de la température, d'après la loi d'Arrhenius.

On a, dans le cas d'un milieu parfaitement homogène :

$$\frac{dQ_p}{dt} = r \cdot V \cdot (-\Delta H_R) \quad (24)$$

et

$$r = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(X) \quad (25)$$

avec :

- $\left(\frac{dQ_p}{dt}\right)$: puissance thermique de la réaction en W
- V : volume du milieu réactionnel en m^3
- ΔH_R : enthalpie de la réaction en J/mol
- r : vitesse de réaction en mole/ m^3 /s
- $f(X)$: fonction du taux d'avancement de la réaction
- E_a : énergie d'activation de la réaction en J/mole
- R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mole/K)
- T : température en K
- k_0 : facteur préexponentiel

L'évacuation de chaleur du fait des échanges thermiques avec le milieu extérieur est quant à elle proportionnelle au gradient de température établi entre le milieu réactionnel et le système de refroidissement, $T - T_c$, à la surface d'échange de chaleur, S , ainsi qu'au coefficient global de transfert de chaleur, U .

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

On a, dans un milieu parfaitement homogène :

$$\frac{dQ_E}{dt} = U \cdot S \cdot (T - T_A) \quad (26)$$

avec :

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

Dans ce cas, il se produit une accumulation de chaleur qui se traduit par une élévation de température du milieu.

Lorsque la puissance du système de refroidissement est inférieure à celle de la réaction, il se produit, au sein d'un milieu parfaitement homogène, une accumulation de chaleur qui se traduit par une élévation de température du milieu suivant l'équation :

$$m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(X) \cdot V \cdot (-\Delta H_R) - U \cdot S \cdot (T - T_C) \quad (27)$$

avec :

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

Cette augmentation de température provoque une accélération de la réaction, qui à son tour, augmente la puissance thermique de la réaction. Dans la mesure où cette dernière augmente exponentiellement avec la température, tandis que la puissance de refroidissement n'augmente que linéairement, la température du milieu réactionnel va croître de plus en plus rapidement : c'est l'emballement de la réaction.

A haute température, cet emballement s'accompagne de l'émission d'une phase gazeuse de plus en plus importante, résultant de la production de gaz de décomposition incondensables et/ou de l'augmentation de la tension de vapeur du mélange réactionnel.

Lorsque la pression atteint la pression de rupture des parties les plus fragiles de l'enceinte contenant le milieu réactionnel (disque de rupture, équipements en verre,...), ces dernières sont susceptibles d'éclater en libérant brutalement une importante quantité d'énergie, ainsi que des produits éventuellement toxiques ou inflammables.

Le bilan thermique (27) résulte d'un modèle simplifié qui suppose un comportement parfaitement homogène du milieu, la température et la composition étant supposées uniformes.

Dans certains cas rencontrés dans l'industrie, ce bilan peut être beaucoup plus complexe, particulièrement lorsque le système réactionnel adopte un comportement hétérogène lié, par exemple, à l'apparition de réactions rapides, initiées par une source d'amorçage locale (point chaud, impureté, surconcentration localisée...).

5.2 DANGERS LIES AUX VAPEURS OU GAZ EMIS

En cas de perte de contrôle d'une réaction chimique, des quantités importantes de vapeurs ou de gaz sont susceptibles de se dégager du milieu réactionnel.

Dans ce cas de figure, les effets à redouter [12] peuvent être liés :

à la toxicité aiguë éventuelle des vapeurs ou gaz émis. Le scénario à craindre est alors la perte de confinement des installations au sein desquelles est mis en œuvre le procédé et l'émission à l'atmosphère d'un nuage toxique.

au caractère inflammable éventuel des vapeurs ou gaz émis. Dans ce cas, on peut craindre :

- l'explosion au sein d'un équipement consécutivement à l'inflammation d'une atmosphère explosible.
- l'émission à l'atmosphère d'un nuage inflammable consécutivement à la perte de confinement des installations au sein desquelles est mis en œuvre le procédé. L'explosion d'un tel nuage à l'air libre (UVCE) est alors à envisager.

Inflammabilité

Parmi les gaz et vapeurs inflammables susceptibles d'être impliqués, en tant que réactifs, produits, ou sous-produits, dans les réactions chimiques mises en œuvre dans l'industrie, on peut citer :

- les vapeurs de solvants inflammables (méthanol,..)
- l'ammoniac,
- le formol,
- le TDI (diisocyanate de toluène),
- l'acide fluorhydrique,
- le monoxyde de carbone,
- la phosphine,
- l'acroléine,
- l'acrylonitrile,

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

- l'hydrogène sulfuré,
- le phénol.

5.2.1 TOXICITE

Parmi les gaz et vapeurs les plus toxiques susceptibles d'être impliqués, en tant que réactifs, produits, ou sous-produits, dans les réactions chimiques mises en œuvre dans l'industrie, on peut citer :

- l'ammoniac,
- le chlore,
- l'acide chlorhydrique,
- le brome,
- le phosgène,
- le formol,
- le TDI (diisocyanate de toluène),
- le MDI (diisocyanate 4-4' de diphénylméthane),
- le bioxyde de chlore,
- l'acide fluorhydrique,
- l'acide cyanhydrique,
- le monoxyde d'azote,
- le dioxyde d'azote,
- le monoxyde de carbone,
- le dioxyde de soufre,
- le trioxyde de soufre,
- l'arsine,
- la phosphine,
- l'acroléine,
- l'acrylonitrile,
- l'hydrogène sulfuré,
- le phénol,
- le méthanol,
- le trifluorure de bore.

5.2.2 EVALUATION DE LA CRITICITE DE LA MISE EN ŒUVRE INDUSTRIELLE DE REACTIONS CHIMIQUES

Sur la base des considérations développées précédemment, il est possible de retenir quatre valeurs de températures clés permettant d'évaluer la criticité de la mise en œuvre industrielle de réactions chimiques :

- la température opératoire du procédé, T_p ,
- la température maximale de la réaction de synthèse, MTSR,
- la température à laquelle le TMRad est supérieur à 24 heures, $T_{(TMRad=24h)}$,
- la température d'ébullition du milieu réactionnel, T_b .

Dans le cas où le milieu réactionnel est mis en œuvre au sein d'un réacteur fermé, cette dernière température est remplacée par la température à laquelle la pression atteint la valeur maximale tolérable, comme par exemple la pression de tarage du disque de rupture.

Ces quatre températures permettent de hiérarchiser la criticité des procédés chimiques selon le diagramme de la Figure 11.

La description des classes de criticité est la suivante :

Classe 1 :

En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, la température restera inférieure à celle pour laquelle le TMRad est égal à 24 heures. Ce n'est que si la masse réactionnelle est maintenue longtemps sous des conditions de confinement thermique que le point d'ébullition pourrait être atteint. Mais alors le refroidissement par évaporation fonctionnerait comme une barrière de sécurité supplémentaire.

Dans des conditions normales de mises en œuvre, si la masse réactionnelle n'est pas maintenue trop longtemps sous des conditions de confinement, ce type de procédé peut être considéré comme thermiquement sûr.

Classe 2 :

En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, la température restera inférieure à celle pour laquelle le TMRad est égal à 24 heures. La situation est sensiblement analogue à celle de la classe 1 mais le fait d'atteindre le point d'ébullition pourrait être plus dangereux si la puissance d'évaporation est trop importante.

Dans des conditions normales de mises en œuvre, si la masse réactionnelle n'est pas maintenue trop longtemps sous des conditions de confinement, ce type de procédé peut également être considéré comme thermiquement sûr.

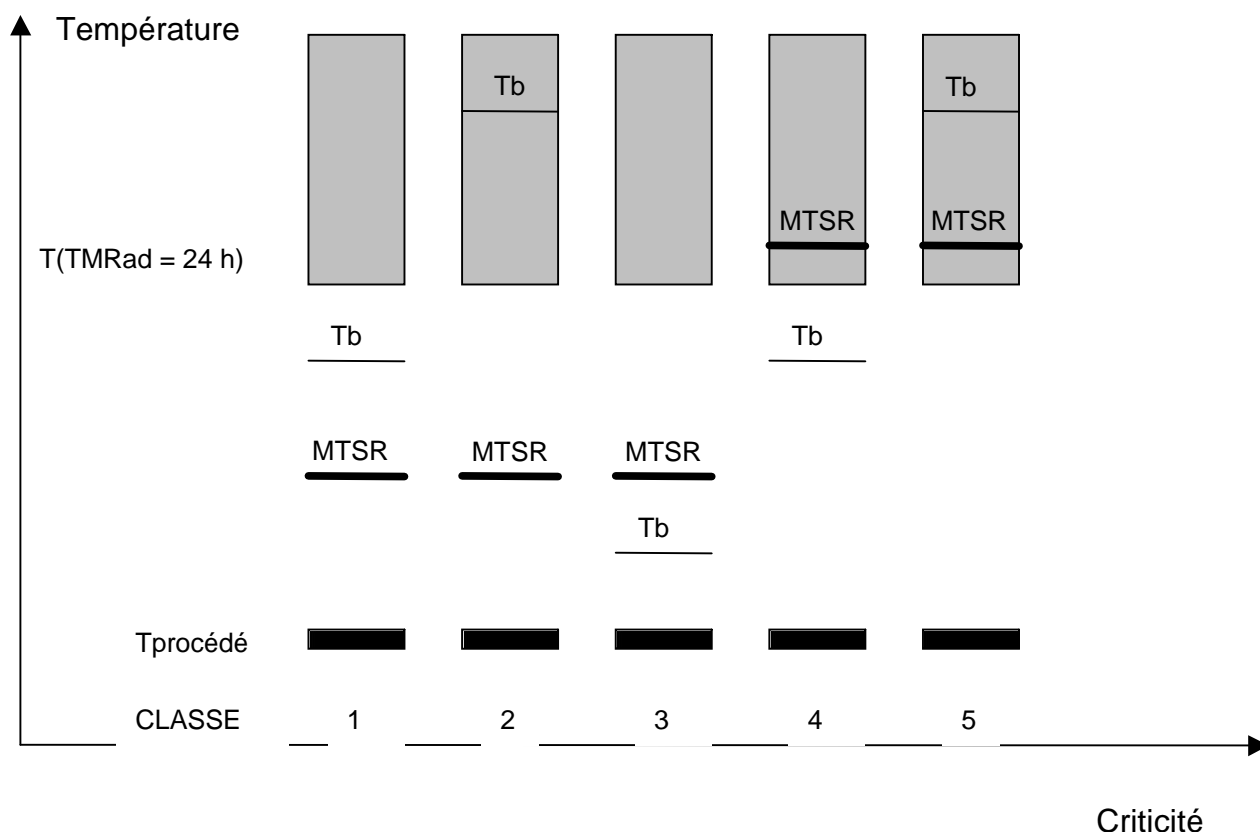


Figure 11 : Criticité des procédés chimiques

Classe 3 :

En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, le point d'ébullition sera atteint, mais une réaction de décomposition ne peut être amorcée que si le milieu réactionnel est maintenu plus de 24 heures sous des conditions de confinement thermique. Dans ce cas, la sécurité de la mise en œuvre de la réaction chimique dépend de la puissance calorifique de la réaction de synthèse au point d'ébullition.

La première mesure utilisée ici, pour tenir la masse réactionnelle sous contrôle, est l'utilisation du refroidissement par évaporation. La sécurité va donc reposer en partie sur le condenseur qui devra être convenablement dimensionné.

Classe 4 :

En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, le point d'ébullition sera atteint et une réaction de décomposition est susceptible d'être amorcée. L'explosion thermique peut survenir dans un délai inférieur à 24 heures après la perte de contrôle. Dans ce cas, la sécurité de la mise en œuvre de la réaction chimique dépend à la fois de la puissance calorifique de la réaction de synthèse au point d'ébullition ainsi que de celle de la réaction de décomposition au point d'ébullition.

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

Classe 5 :

En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, une réaction de décomposition sera amorcée et le point d'ébullition sera atteint au cours de l'emballement. L'explosion thermique peut survenir dans un délai inférieur à 24 heures après la perte de contrôle. La puissance calorifique de la réaction de décomposition au point d'ébullition détermine principalement la sécurité thermique du procédé chimique.

Dans ce cas, l'emballement ne peut probablement plus être évité par le refroidissement par évaporation. Sur le plan thermique, il s'agit du plus critique des procédés.

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17** : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

6. LES MOYENS EXPERIMENTAUX

6.1 OBJECTIFS D'UN LABORATOIRE DE SECURITE DES PROCEDES

Un laboratoire de sécurité des procédés chimiques détermine la stabilité thermique des produits chimiques et caractérise la chaleur dégagée par les réactions chimiques. Les risques d'emballement de la réaction mise en œuvre dans un procédé donné sont alors examinés en fonction des conditions opératoires.

Un tel laboratoire a été développé à l'INERIS et les différents calorimètres qui l'équipent [14], [15] répondent aux différents besoins suivants.

- Evaluer la stabilité thermique de produits chimiques dans les conditions normales et dégradées de stockage ou de traitement. Les conditions dégradées peuvent comprendre la présence d'impuretés ou d'autres éléments présents dans le système. En ce qui concerne la sécurité des procédés, on s'intéresse plus particulièrement aux phénomènes exothermiques de décomposition. L'énergie libérée est responsable de l'élévation de la température du système réactionnel. Lorsque des produits de décomposition gazeux sont formés, ils conduisent, en milieu confiné, à une augmentation de pression plus ou moins importante. La libération de gaz et/ou d'énergie est la cause principale d'explosion d'un système réactionnel dans un procédé. La perte de confinement peut entraîner la formation d'un nuage de gaz toxique, la formation d'ondes de choc ou des projections de débris
- Mesurer les caractéristiques thermodynamiques de réactions, les paramètres cinétiques de réaction, et les chaleurs spécifiques. Les valeurs déterminées pourront être utilisées par un logiciel de simulation afin d'évaluer les risques d'emballement de réaction d'une configuration industrielle donnée.
- Caractériser des réactions chimiques en mode semi-batch à l'échelle du litre dans des conditions proche de la réalité. De tels essais permettent de déterminer expérimentalement les bilans complets de masse et de chaleur et les cinétiques de réaction afin d'identifier les points critiques du point de vue de la sécurité et de la maîtrise du procédé. On évalue ainsi les températures de travail, les concentrations, le mode opératoire, la capacité de refroidissement, la cinétique d'un emballement éventuel, pour aider à rendre plus sûres des installations industrielles.
- Déterminer les caractéristiques thermocinétiques d'un emballement de réaction afin de calculer les caractéristiques des dispositifs de sécurité à mettre en place sur les réacteurs (disques de rupture, soupapes...).

Dans ce qui suit, nous allons décrire les principaux types de calorimètres qui sont susceptibles d'être mis en œuvre pour répondre à ces besoins. Nous discuterons brièvement des avantages et inconvénients de chaque technique et nous donnerons quelques exemples d'application. Des encadrés décrivent les caractéristiques des appareils qui équipent plus spécialement le Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques de l'INERIS.

6.2 CALORIMETRE DIFFERENTIEL A BALAYAGE (DSC)

6.2.1 DESCRIPTION

La technique de mesure DSC (le terme vient de l'anglais Differential Scanning Calorimeter qui signifie calorimètre différentiel à balayage) est capable de répondre à un grand nombre de questions. Elle est utilisée dans l'industrie des matières plastiques et des colles, dans l'industrie chimique et pharmaceutique ainsi qu'en technique de sécurité.

Un calorimètre DSC mesure la différence de flux thermique entre un échantillon et une référence lorsqu'ils sont soumis à une même loi de chauffe. De cette façon, on peut mettre facilement en évidence tous phénomènes endothermiques ou exothermiques et déterminer la température à laquelle a lieu l'événement et l'enthalpie de réaction.

L'échantillon et la substances de référence sont tous deux placés dans un creuset de même type avant introduction dans l'appareil. Il existe généralement plusieurs types de creusets comme par exemple :

- le creuset standard fermé pour des analyses thermiques à pression ambiante en absence d'air ;
- le creuset percé pour analyses thermiques des systèmes réactionnel qui requièrent de l'oxygène ou qui génèrent des quantités non négligeables de gaz ;
- le creuset haute pression pour des réaction dangereuses à haute pression ou auto-catalytiques.

EXEMPLE : DSC SETARAM 131

gamme de température : -170 à 700 °C

résolution : 0,4 μ W

volume de porte échantillon : 30 à 100 μ l

bruit : 0,8 μ W

constante de temps : 3 secondes

pilotage : mode isotherme ou mode dynamique avec une loi de chauffe typiquement comprise entre 0 et 10 °C/min

6.2.2 INTERET DE LA TECHNIQUE

La calorimétrie différentielle à balayage est surtout utilisée pour effectuer des essais préliminaires de caractérisation de la stabilité thermique d'un produit chimique ou d'un mélange réactionnel, avant de procéder à des essais qui nécessitent des quantités

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

plus importantes de produits. La prise d'échantillon pour un essai en DSC est de l'ordre de 3 mg, ce qui ne pose pas de problème du point de vue sécurité.

On obtient en règle générale les quatre types d'informations suivantes d'un essai en DSC :

- ◆ la température à laquelle démarre la réaction exothermique ;
- ◆ l'enthalpie de la réaction ;
- ◆ la violence de la réaction ;
- ◆ la présence éventuelle de phénomènes auto catalytiques.

Le DSC est très utile également lorsque l'on cherche des interactions réactionnelles entre produits chimiques, entre un produit et son contenant (le fer, l'acier, ...) ou entre un produit et des impuretés ou pollution (de l'eau par exemple). En comparant les résultats de deux thermogrammes, l'un sans ajout et l'autre avec, il est facile de mettre en évidence l'existence d'une interaction chimique.

6.2.3 EXPLOITATION DES DONNEES

L'exploitation des résultats d'un essai en DSC est en règle générale, relativement simple.

- ◆ On compare la température de stockage, de manipulation, de séchage, de réaction ou de traitement d'un produit ou d'un mélange avec celle du démarrage de la décomposition exothermique observé en DSC pour obtenir un premier aperçu des risques de l'opération considérée. Si les températures sont voisines, des essais complémentaires seront nécessaires.
- ◆ En obtenant l'enthalpie de la décomposition, on peut calculer le ΔT adiabatique c'est à dire l'augmentation de température du système réactionnel lors de la décomposition thermique du produit. Ce calcul est intéressant pour les produits qui ne génèrent pas de gaz car la génération de gaz sous-entend le potentiel de provoquer une explosion sans aucun effet thermique.
- ◆ Si la chaleur de la réaction exothermique se libère très rapidement après le démarrage de la décomposition (pic très étroit), et si la réaction est énergétique, le produit peut représenter un système réactionnel instable voire explosif.
- ◆ Des essais de DSC à température constante (en isotherme) permettent d'identifier des systèmes réactionnels auto catalytiques. Ce sont des systèmes pour lesquels les produits de décomposition accélèrent la vitesse de décomposition. Dans ces systèmes, la vitesse de décomposition est fonction de la température du milieu et du temps. A une température donnée, la vitesse de décomposition s'accélère avec le temps tandis que dans les systèmes classiques, la vitesse diminue avec le temps.

D'autres analyses sont possibles en DSC et l'on trouve plusieurs méthodes dans la littérature pour calculer l'énergie d'activation.

Les résultats obtenus avec ces méthodes sont intéressants pour obtenir une approximation de l'énergie d'activation mais ne sont pas aussi précis que ceux obtenus par un calorimètre CALVET.

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

Les figures 12 à 15 sont des exemples de thermogrammes obtenus par DSC. Sur ces figures les phénomènes endothermiques correspondent à des pics orientés vers le bas (fusion, changements de phase cristalline, ...) alors que les phénomènes exothermiques correspondent à des pics orientés vers le haut (réactions chimiques de décomposition). Le mélange des composés A et B montre l'apparition d'un pic exothermique à température beaucoup plus basse que pour les produits A et B pris isolément. Ces deux produits réagissent l'un avec l'autre. Cette décomposition est favorisée par l'ajout d'un peu d'eau et dans ce dernier cas, le pic exothermique apparaît à une température inférieure à 50 °C.

Figure 12 DSC échantillon : Produit A

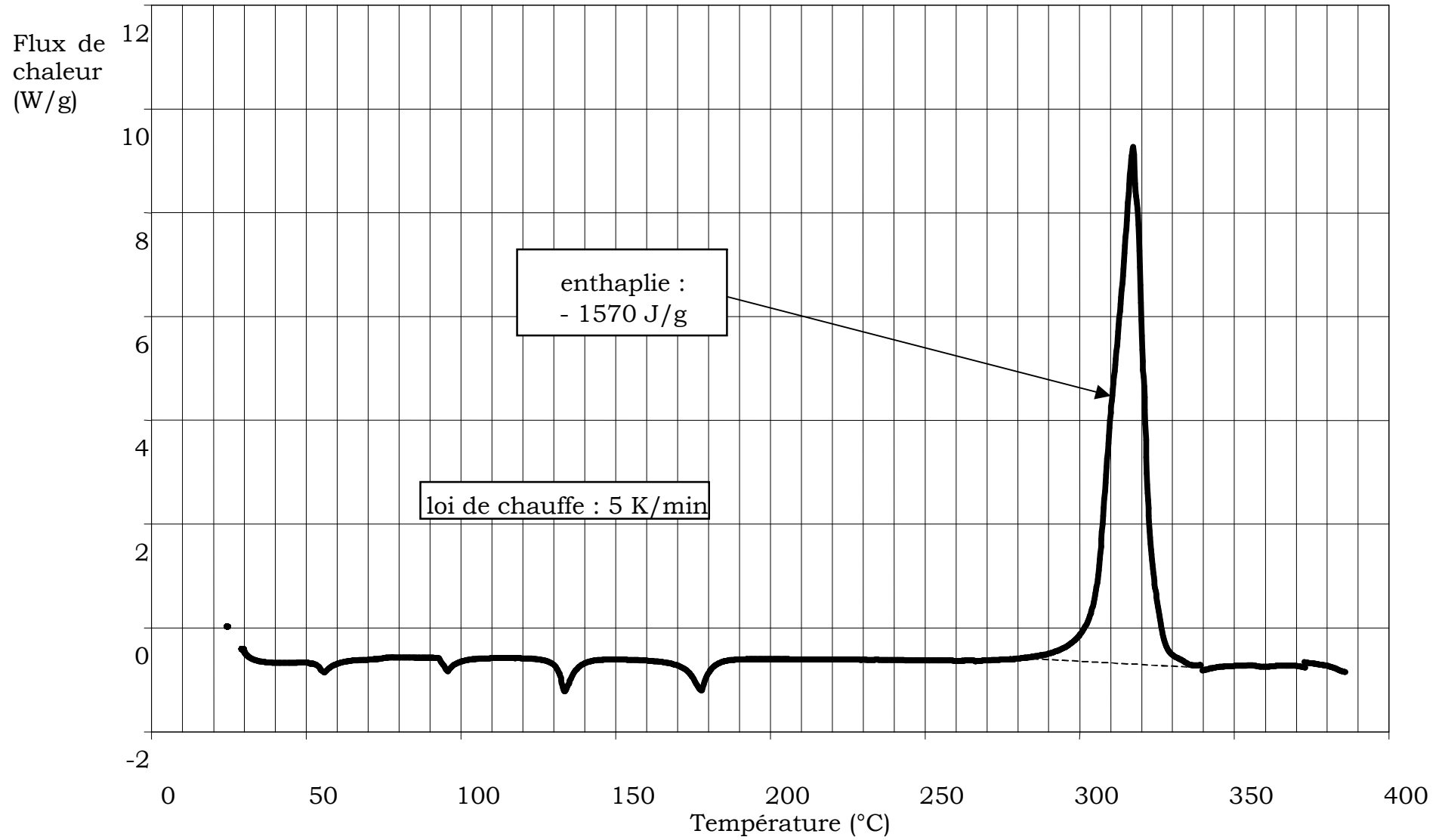


Figure 13 : DSC échantillon *Produit B*

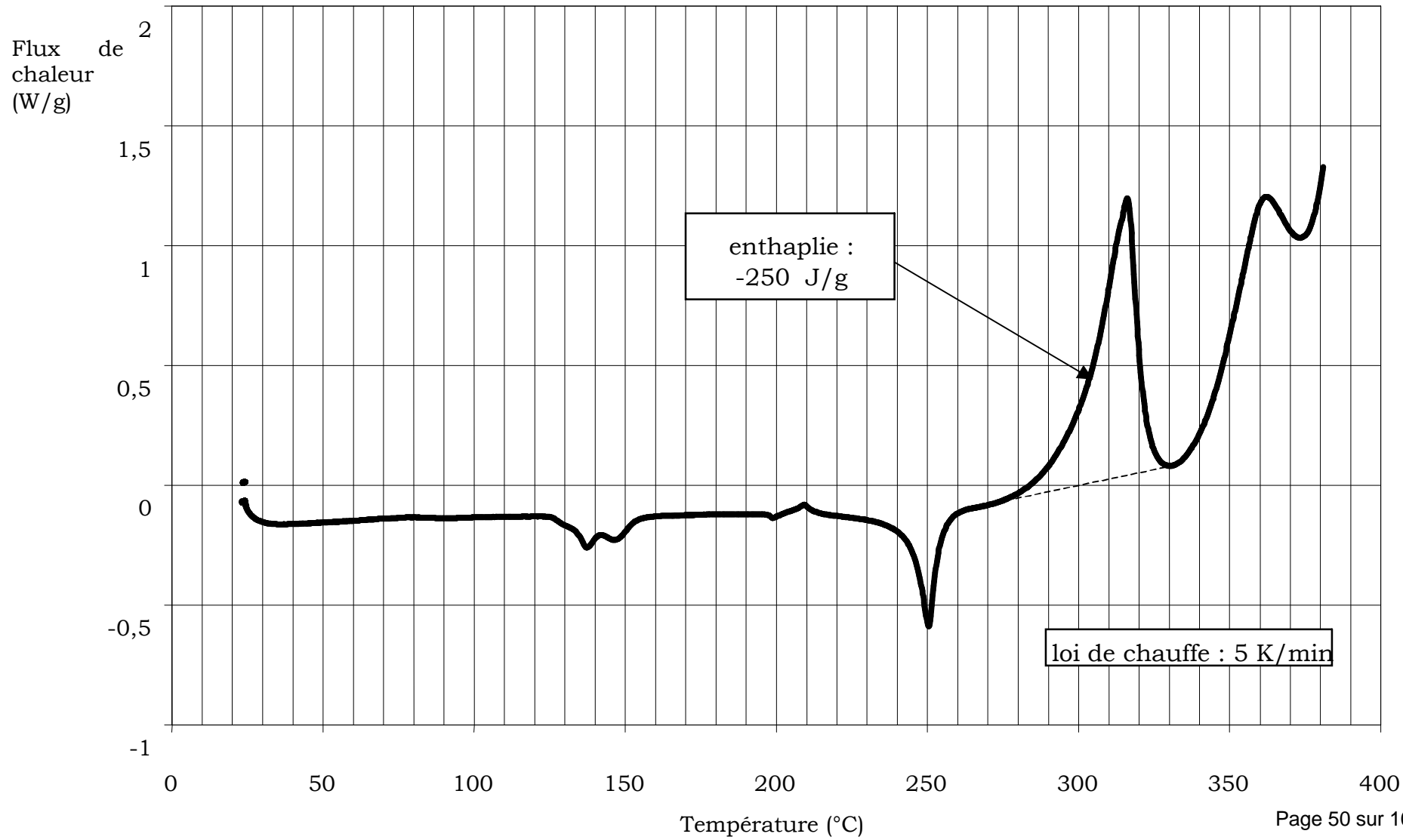


Figure 14 : DSC échantillon A + B

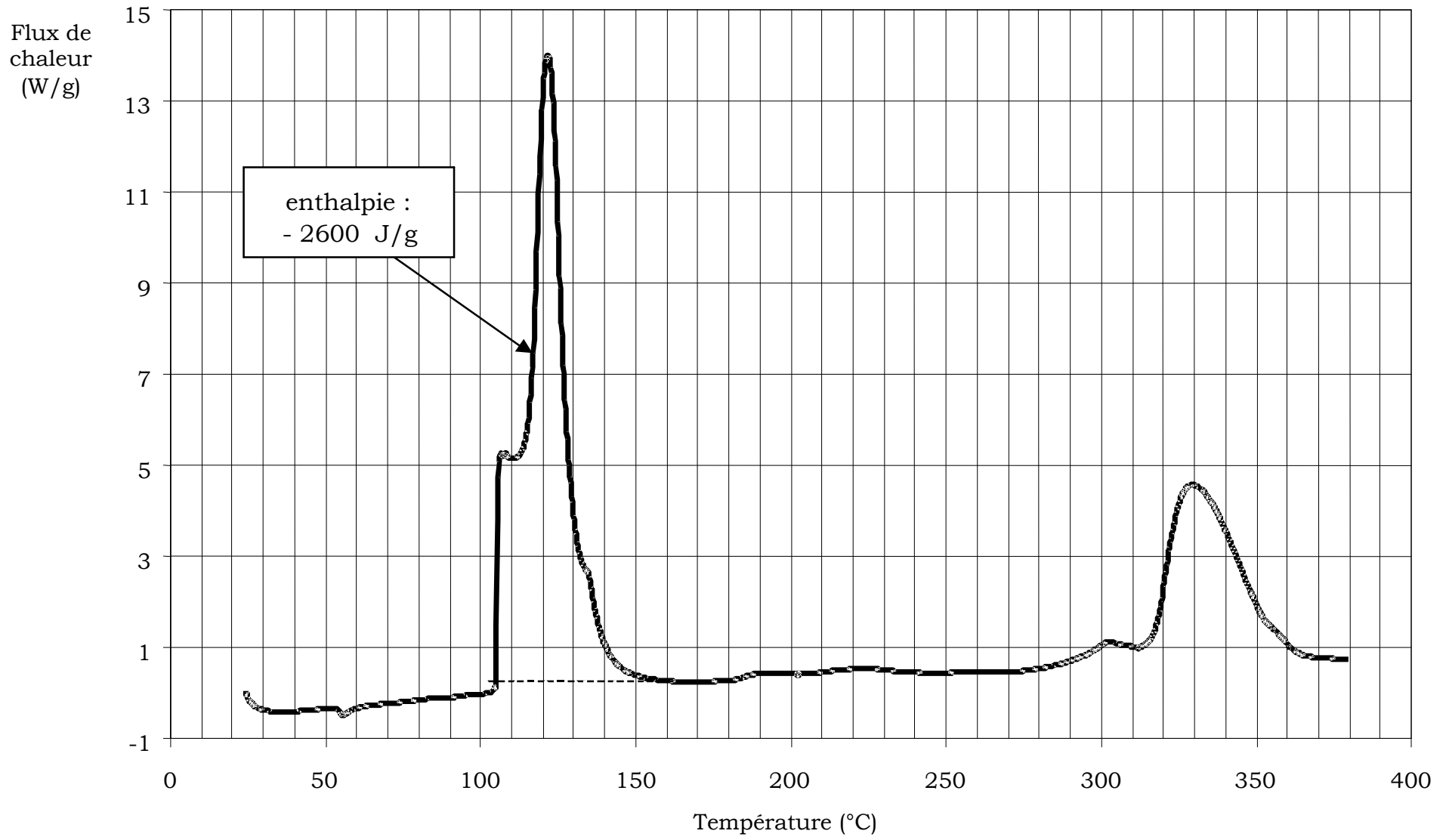
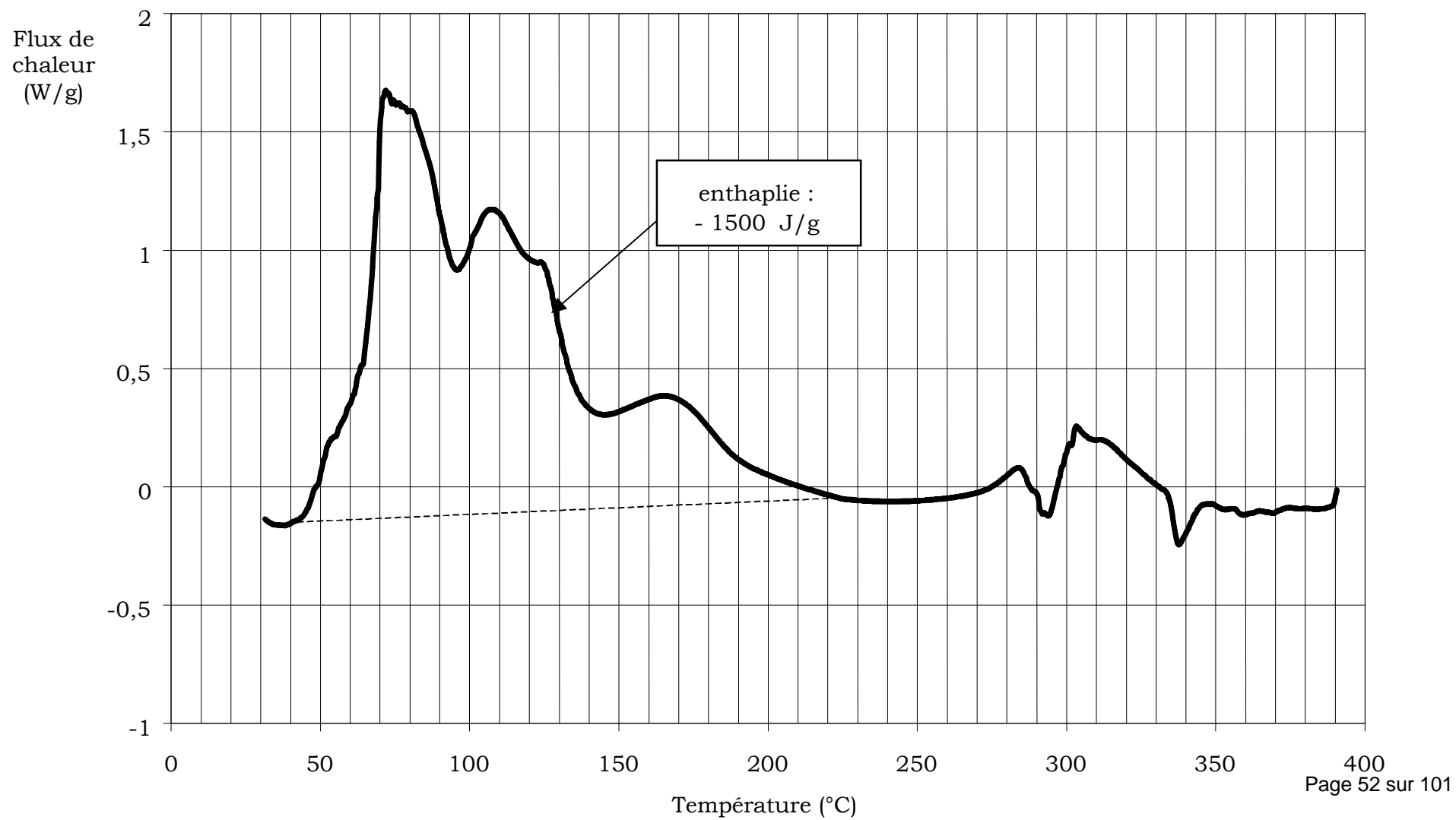


Figure 15 : DSC échantillon A humide + B



6.3 CALORIMETRE CALVET – SETARAM C 80

6.3.1 DESCRIPTION

Le calorimètre de CALVET 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 thermique se font par l'intermédiaire de fluxmètres constitués d'assemblages de thermocouples qui mesurent les flux thermiques échangés (principe CALVET).

Dans un microcalorimètre de type CALVET, la mesure des effets thermiques est réalisée par deux fluxmètres (un du côté mesure et un du côté référence), chacun mesurant la puissance thermique échangée à chaque instant entre la cellule expérimentale et le bloc calorimétrique. L'analyse différentielle permet d'éliminer tous les phénomènes thermiques parasites d'appareil qui ne sont pas liés à la réaction à étudier et ainsi d'obtenir une sensibilité très élevée. Une quantité importante d'échantillon peut être étudiée (mesure possible même sur les solutions diluées).

La différence essentielle par rapport à la technique DSC à capteur plan réside dans le fait que le capteur fluxmétrique du type CALVET est un capteur enveloppant qui mesure la quasi-totalité des échanges entre la cellule et le bloc. Cela confère à ce dispositif une supériorité métrologique très nette avec, en particulier une très grande sensibilité (mieux que $10\mu\text{W/g}$ d'échantillon), qui est de 100 à 1000 fois supérieure à celle d'une DSC classique. Par contre, le temps de réponse de l'appareil est de plusieurs minutes.

Le calorimètre de CALVET est surtout destiné à mesurer les flux thermiques très faibles et, par conséquent, est utile pour détecter le début d'emballements thermiques dans les réacteurs ou dans les stockages de grandes dimensions. En contrepartie, il ne réagit pas assez vite pour enregistrer et caractériser un emballement thermique.

Ce calorimètre permet de travailler en mode isotherme ou en mode balayage, en température, sur une gamme de température qui comprend la plage la plus intéressante pour la sécurité des procédés, de 30 à 300 °C. Un échantillon peut être soumis à une progression lente de température afin de mesurer le flux thermique produit en fonction de la température comme dans l'appareil DSC.

EXEMPLE : CALORIMETRE SETARAM C80

| | |
|-----------------------------|----------------|
| gamme de température | : 0 à 300 °C |
| résolution | : 0,1 μ W |
| volume de porte échantillon | : 3 à 12,5 ml |
| bruit | : 0,1 μ W |
| constante de temps | : 150 secondes |

Différentes cellules de travail sont généralement disponibles comme par exemple, dans le cas de l'appareil SETARAM (Figure 16):

- ◆ une cellule standard étanche de volume 12,5 ml pression maximale 5 bar pour mesures de Cp, chaleurs de décomposition dans la phase initiale, transitions de phase ;
- ◆ une cellule à circulation de gaz de volume 8,5 ml, pression maximale 100 bar, pour mesures de chaleur de réaction à pression normale et à haute pression d'un système réactionnel solide et/ou liquide et gaz (l'oxydation par exemple) ;
- ◆ une cellule à mesure de pression de volume 3,5 ml, pression maximale 350 bar, pour caractérisation de réactions produisant des gaz en grandes quantités ou de réactions autocatalysée par la pression ou par les produits de décomposition ;
- ◆ une cellule de retournement de volume 5 ml, pression maximale 5 bar, pour mesures de chaleur de réaction en mode isotherme lorsque deux réactifs sont mélangés à l'intérieur du calorimètre à la température de réaction. Ce dispositif est très utile et permet la détermination de la chaleur de réaction, de la vitesse de réaction, des paramètres cinétiques de réaction. En réalisant plusieurs mesures à des températures différentes, on obtient aussi l'énergie d'activation de la réaction.

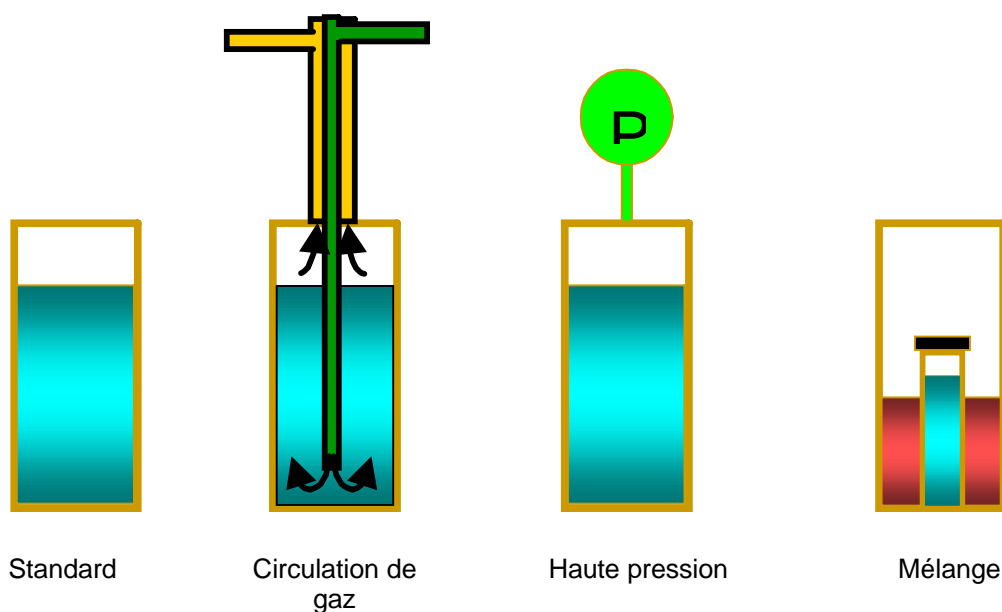


Figure 16 : schéma de différents types de cellules du calorimètre C80

6.3.2 INTERET DE LA TECHNIQUE

A partir des informations obtenues au calorimètre de CALVET, il est par exemple possible d'estimer la température d'emballement et le temps d'induction avant l'explosion thermique d'un stockage en fonction de sa taille. Les résultats fournis par des expériences avec la cellule de retournement peuvent être utilisés par des logiciels de simulation de procédés chimiques, pour simuler la réponse d'un réacteur semi-batch industriel à des conditions opératoires normales ou anormales en vue de donner un avis sur la sûreté d'un procédé et sur les conséquences d'une anomalie.

6.3.3 EXPLOITATION DES DONNEES

Nous présentons ici des exemples d'expériences que nous avons réalisées au laboratoire et qui illustrent quelques possibilités de cette technique.

6.3.3.1 DETERMINATION DE LA CHALEUR SPECIFIQUE ET DE L'ENERGIE D'ACTIVATION

Nous avons mené une série d'essais pour déterminer la vitesse de décomposition d'un peroxyde organique en fonction de la température entre 40 et 80 °C. Dans cette gamme de température, la décomposition est à peine décelable et n'excède pas 1 % du produit à la fin de l'expérience.

Pour cela, une quantité de 10 g de peroxyde organique a été placée dans la cellule standard du calorimètre après en avoir stabilisé la température pendant plusieurs heures. Le cycle thermique suivant a alors été appliqué :

- ◆ palier à 60 °C pendant 4800 s

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

Page 55 sur 101

- ◆ montée en température de 60 à 70 °C en 1200 s
- ◆ palier à 70 °C pendant 4800 s
- ◆ montée en température de 70 à 80 °C en 1200 s
- ◆ palier à 80 °C pendant 4800 s
- ◆ montée en température de 80 à 85 °C en 600 s
- ◆ palier à 85 °C pendant 4800 s
- ◆ montée en température de 85 à 90 °C en 600 s
- ◆ palier à 90 °C pendant 4800 s

Les résultats sont portés sur la Figure 17 .

Les pics endothermiques que nous observons sont dus à la chaleur spécifique de l'échantillon ; il faut fournir de l'énergie (phénomène endothermique) pour chauffer le peroxyde organique. On en déduit directement que la chaleur spécifique de cet échantillon est de 2,03 J/g.K.

Lorsque l'on fait un agrandissement (figure 18), on constate que la chaleur dégagée par l'échantillon augmente avec la température pendant les phases de palier. Cette chaleur dégagée est directement proportionnelle à la vitesse de réaction et suit en principe la loi d'Arrhenius :

$$\text{Vitesse} = A \exp(-E_a / RT) \quad (28)$$

$$\text{ou } \ln(\text{vitesse}) = \ln(A) - E_a / RT \quad (29)$$

A est un facteur pré-exponentiel

R est la constante des gaz

T est la température absolue

E_a est l'énergie d'activation

Sur la figure 19, nous avons porté la chaleur de décomposition (vitesse de réaction) à l'échelle logarithmique en fonction de l'inverse température. La pente de la droite donne l'énergie d'activation de 85,5 kJ/mol.

Dans des conditions adiabatiques de stockage, on peut estimer le temps d'induction avant l'explosion thermique par la relation (23).

Sur la figure 20 nous avons porté le temps d'induction en fonction de la température initiale de stockage pour le peroxyde organique testé. On constate que le temps d'induction avant l'explosion thermique pour un stockage initialement à la température ambiante et dans des conditions adiabatiques est de l'ordre de 175 jours.

6.3.3.2 MESURE DE LA CHALEUR DE REACTION DE DEUX REACTIFS

Nous avons utilisé la cellule de retournement pour déterminer la chaleur de réaction entre un solvant et le permanganate de potassium. Ces deux composants réagissent entre eux dès la température ambiante.

Pour cela, nous avons introduit 1,2 g de permanganate de potassium et 0,8 g de flegme (dérivé alcoolique) respectivement dans chacune des chambres de la cellule de mélange.

La cellule est placée à l'intérieur du calorimètre et la température est stabilisée pendant plus de 2 heures. Après stabilisation du calorimètre, le mécanisme de retournement est actionné et tout le calorimètre bascule de 180°. Le couvercle qui obture la chambre centrale de la cellule tombe et les deux réactifs se mélangent. Le flux de chaleur dégagé par la réaction est enregistré en fonction du temps. Dans cette expérience, le calorimètre maintient la température du mélange constante et ne permet pas d'emballement.

Le flux de chaleur enregistré lors de l'expérience est présenté sur la figure 21. On observe deux pics ce qui nous indique que la réaction est complexe et procède par au moins deux étapes : la première étape très énergétique, on forme des intermédiaires qui réagissent à leur tour dans une deuxième étape elle aussi énergétique.

Cette expérience montre l'influence du temps sur le dégagement de chaleur dans les systèmes réactionnels complexes ou autocatalytiques. Dans cet exemple les deux réactions sont assez consécutives dans le temps. Des réactions de ce type deviennent particulièrement dangereuses lorsque le deuxième pic est intense et apparaît après une période plus longue car le danger n'est pas immédiatement visible à la mise en contact des réactifs.

L'énergie dégagée par la réaction est obtenue par l'intégration du pic. Elle est ici de 1060 J/g de permanganate. La chaleur spécifique de ce système réactionnel est de l'ordre de 1,2 J/g/K. En appliquant la formule (22) l'augmentation de température de ce système réactionnel dans les conditions adiabatiques est de l'ordre de 870°C. De fait, dans certaines conditions il se produit une inflammation spontanée lors de la mise en contact de permanganate et de flegme.

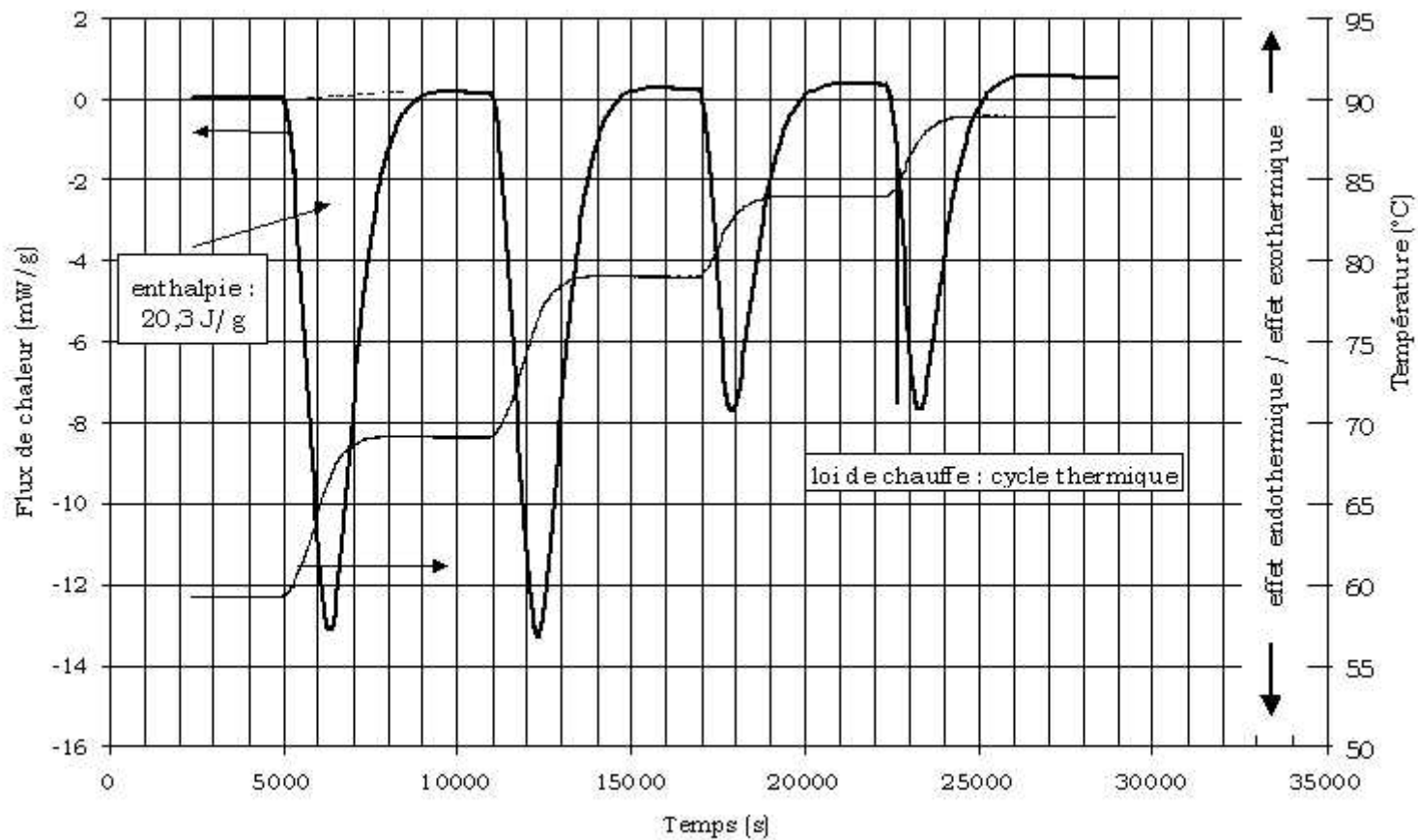


Figure 17 : échantillon de peroxyde organique

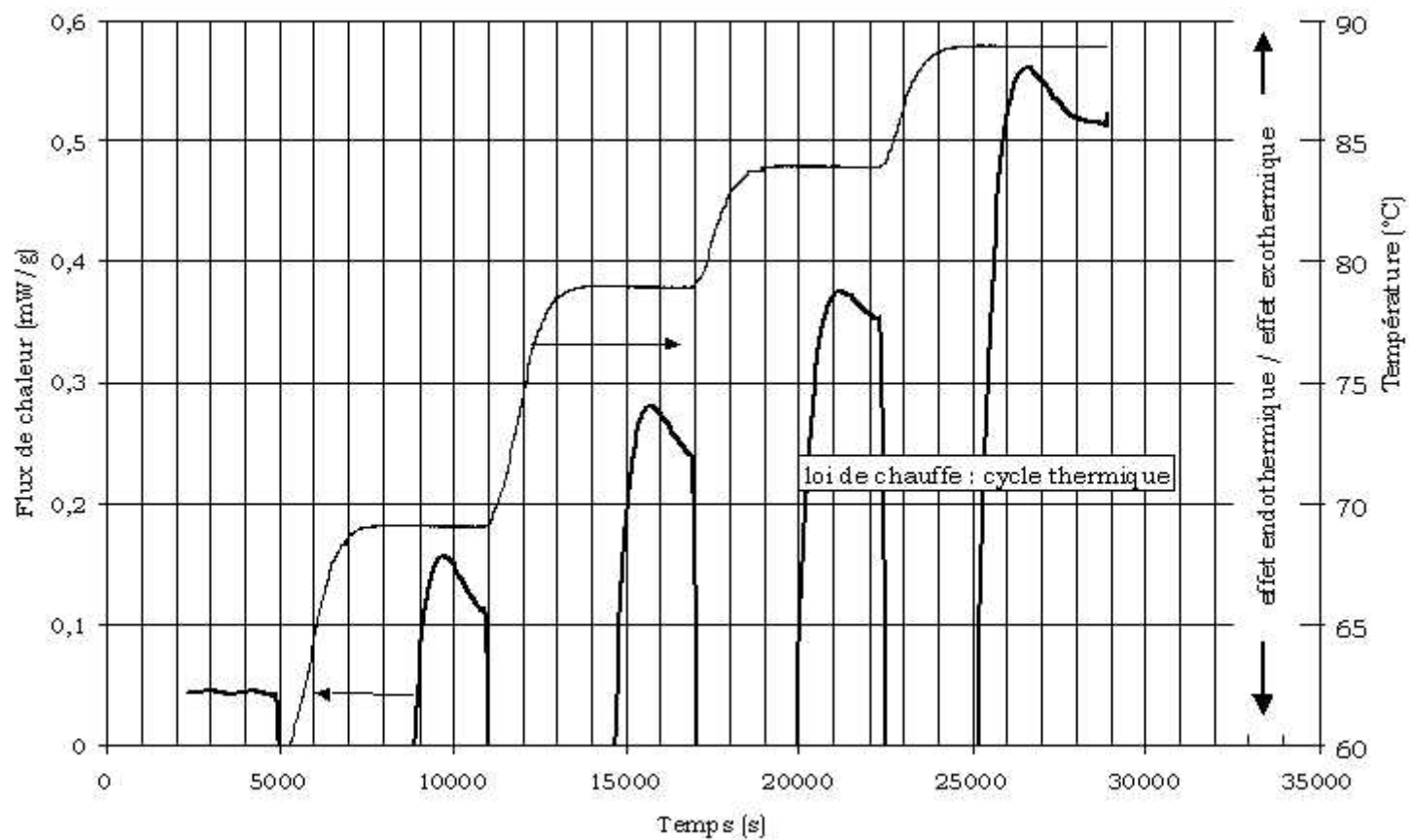


Figure 18 : échantillon de peroxyde organique

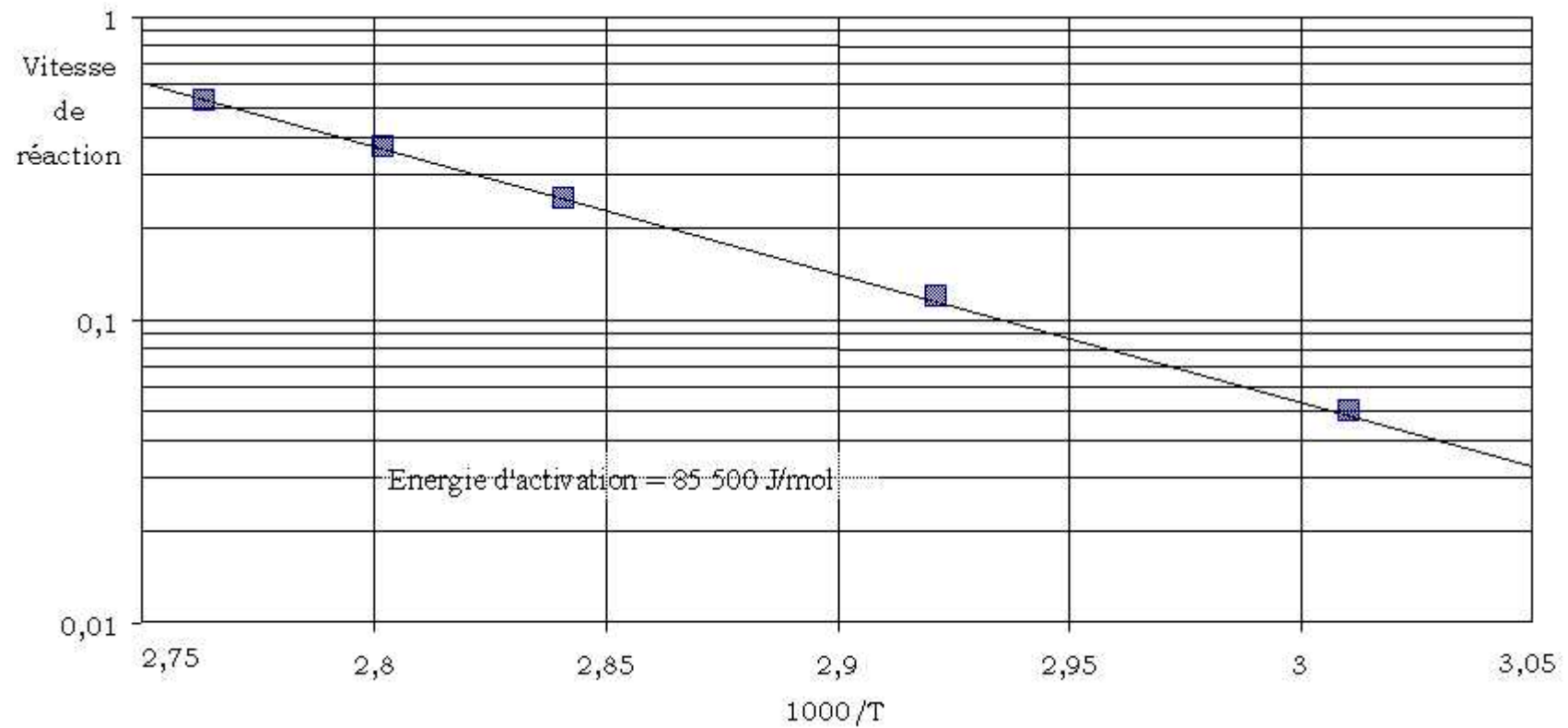


Figure 19 : Energie d'activation de la décomposition d'un peroxyde organique

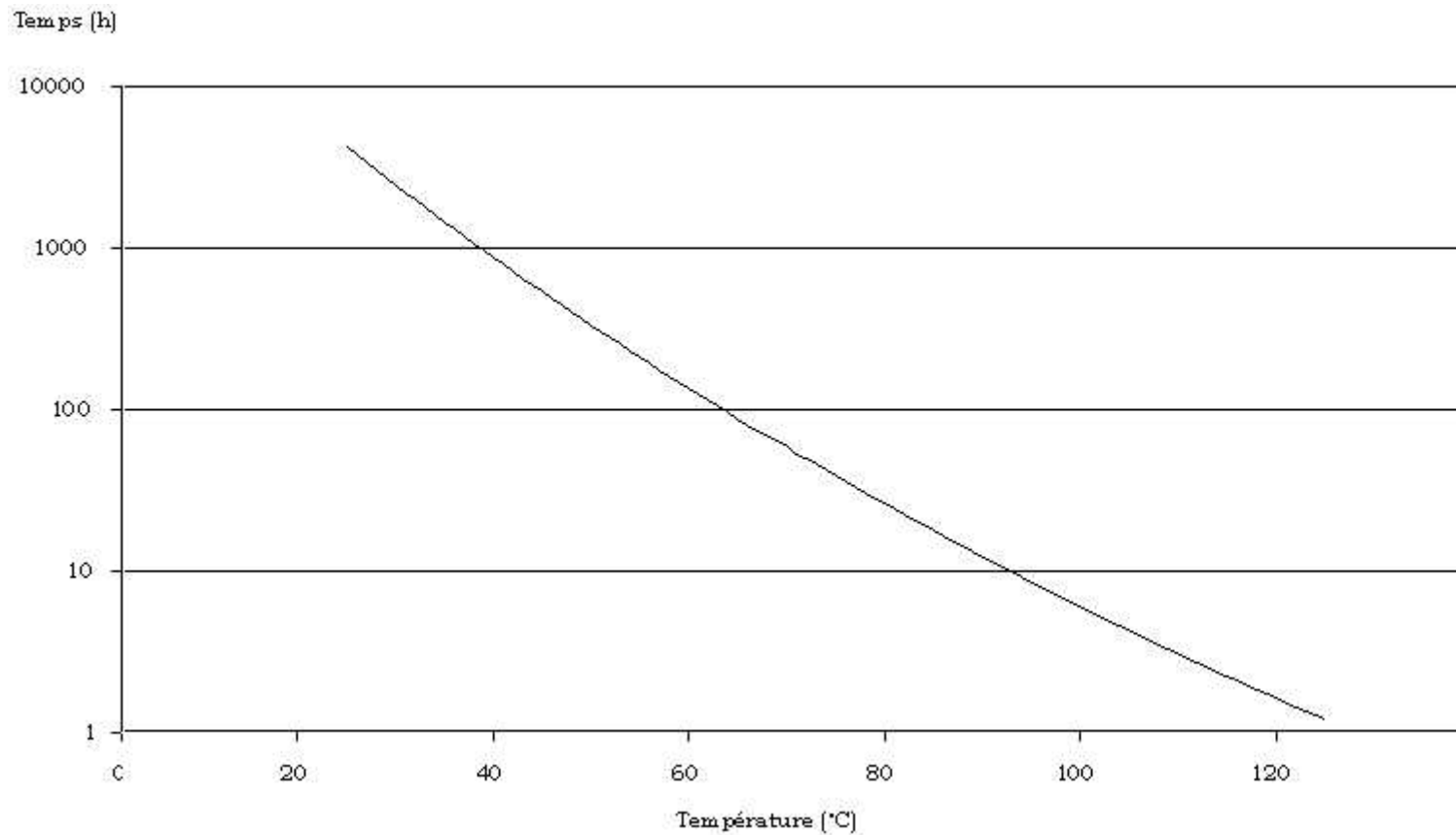


Figure 20 : Temps d'induction en fonction de la température initiale

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

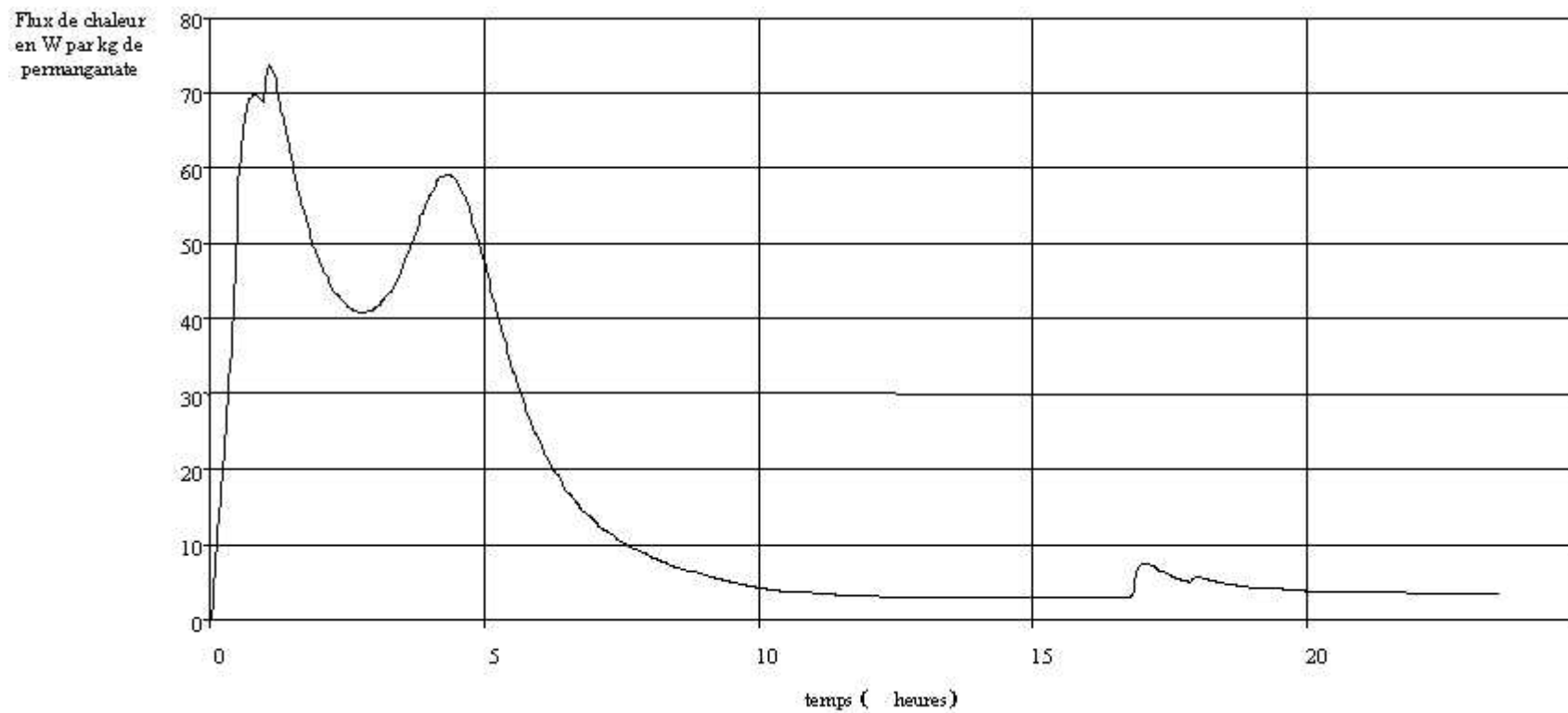


Figure 21 : flux de chaleur dégagé en fonction du temps à 30°C (Permanganate de Potassium + flegme)

6.4 CALORIMETRE DE REACTION

6.4.1 DESCRIPTION

Le calorimètre de réaction (figure 22) est une petite installation pilote qui permet de reproduire, de façon proche de la réalité, des procédés complets ou seulement quelques étapes réactionnelles. Il est, de plus, possible de régler et de mesurer tous les paramètres importants du procédé tels que la température, le refroidissement, le mélange, les profils de dosage, la distillation et le reflux, la cristallisation. On travaille à une échelle de l'ordre du litre.

Dans le cas du réacteur RC1 de chez METTLER, le volume utile du réacteur en verre à double enveloppe est de 2 litres, avec une plage de travail pour les mesures calorimétriques de 0,5 à 2 litres. Ce volume suffit pour l'obtention de valeurs expérimentales représentatives. La géométrie du réacteur correspond à celle d'un réacteur industriel de production. Les étapes du procédé qui sont effectuées au laboratoire peuvent ainsi facilement être transposées sur les installations de production.

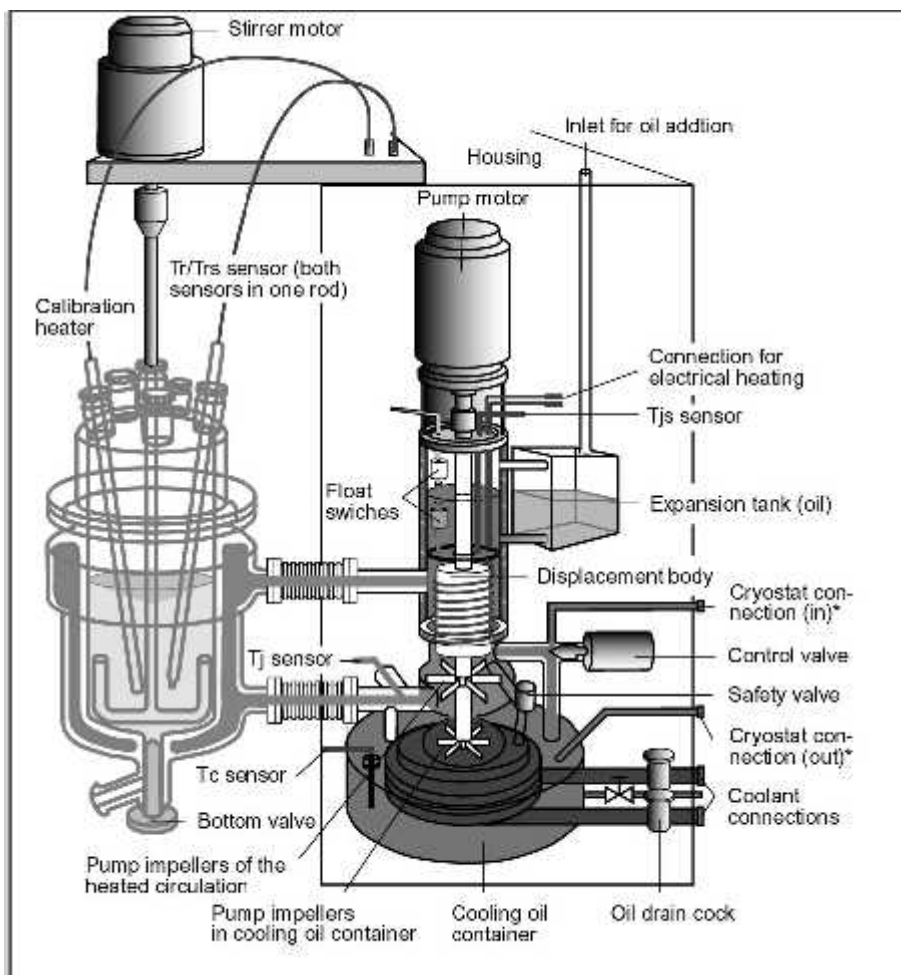


Figure 22 : Principe de fonctionnement du calorimètre de réaction RC1

La double enveloppe permet de maintenir la température du réacteur dans une plage comprise entre -50 et $+ 230^{\circ}\text{C}$. Grâce à un cryothermostat, l'appareil dispose d'une réserve d'huile froide à -85°C , qui sert à refroidir la masse réactionnelle si un début d'emballement thermique est détecté par le système de pilotage.

En réalisant un bilan thermique du réacteur en temps réel, l'appareil calcule le flux de chaleur dégagée par la réaction chimique. Le bruit de fond se situe autour de 200 mW et le flux de chaleur maximal admissible est de 500 W . La précision de la température de la masse réactionnelle est de l'ordre de $0,5^{\circ}\text{C}$.

On réalise avant et après chaque expérience, un étalonnage du flux de chaleur par une sonde à effet joule (25W).

L'appareil dispose aussi d'un dispositif de distillation à reflux qui permet d'étudier les réactions effectuées à la température d'ébullition du solvant. Les vapeurs produites sont condensées par le réfrigérant.

L'ordinateur permet de programmer les séquences d'opérations selon le protocole de l'expérience adoptée

6.4.2 INTERET DE LA TECHNIQUE

Un procédé typique consiste à faire couler un ou plusieurs réactifs liquides ou gazeux, dans le réacteur qui contient au préalable un solvant avec le réactif principal. La quantité de réactif coulé est programmée à l'ordinateur selon le protocole de l'expérience. Les paramètres contrôlés par l'appareil sont :

- ◆ la vitesse d'agitation (de 30 à 85 tours/min)
- ◆ les débits des réactifs coulés,
- ◆ le pH,
- ◆ la température de la masse réactionnelle,
- ◆ la température de la double enveloppe.

Le calorimètre de réaction peut être utilisé dans une variété de modes : isotherme, avec loi de chauffe ou de cycle thermique ou encore en mode adiabatique où l'appareil n'évacue plus la chaleur générée. Par conséquent, toute la chaleur produite par la réaction ne sert qu'à faire monter la température de la masse réactionnelle librement. Ce mode de fonctionnement simule le comportement d'un réacteur hors de contrôle avec perte de capacité de refroidissement de la masse réactionnelle.

Toutefois l'appareil RC-1 n'a pas vocation à simuler le fonctionnement d'un réacteur en mode dégradé proche des conditions d'une explosion thermique.

Le réacteur RC-1 de Mettler permet :

- ◆ de réaliser des observations qualitatives sur les réactions en cours :
 - déclenchement et fin de la réaction,
 - changement de couleur, de phase, de viscosité,
 - comportement au reflux,
- ◆ de déterminer de données quantitatives :
 - données thermiques (température de réaction, chaleur de réaction, diagrammes flux de chaleur – temps),
 - données cinétiques (vitesse de réaction en fonction des concentrations des réactifs, vitesses de production maximales de chaleur),
 - données sur les produits (chaleur spécifique de la masse réactionnelle, données de solubilité, équilibre des phases, coefficient de transfert).

6.4.3 EXEMPLES D'EXPLOITATION DES DONNEES

A titre d'illustration, nous avons réalisé deux séries d'expériences sur des réactions bien connues dans la littérature scientifique : l'hydrolyse de l'anhydride acétique et l'estérification de l'anhydride acétique par le méthanol.

6.4.3.1 HYDROLYSE DE L'ANHYDRIDE ACETIQUE

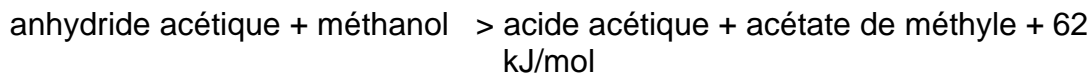
Cet essai consiste à couler 20 g d'anhydride acétique en deux minutes dans 600 ml d'eau :



Sur la figure 23 sont représentées les évolutions de la quantité d'anhydride ajoutée au réacteur, le taux de conversion de l'anhydride et le flux de chaleur dégagé par la réaction à 42°C. On constate que la réaction n'est pas « instantanée » et que le flux de chaleur persiste après avoir ajouté la totalité de l'anhydride. L'enthalpie de réaction est obtenue en intégrant la courbe de flux de chaleur. Nous pouvons en déduire une chaleur de réaction de 56 kJ/mol d'anhydride, proche de la valeur de 60 kJ/mol citée dans la littérature.

6.4.3.2 ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE ACETIQUE

Cet essai consiste à couler 51 g d'anhydride acétique en deux minutes dans 700 g de méthanol plus 10 g de l'acide sulfurique (catalyseur) :



Sur la figure 24 sont représentés les évolutions de la quantité d'anhydride ajoutée au réacteur, le taux de conversion de l'anhydride et le flux de chaleur dégagée par la réaction à 40°C. On constate que la réaction est pratiquement « instantanée » et que le flux de chaleur s'arrête après avoir ajouté la totalité de l'anhydride. L'enthalpie de réaction est obtenue en intégrant la courbe de flux de chaleur. Nous pouvons donc déduire une chaleur de réaction de 61 kJ/mol d'anhydride, comparée avec une valeur de 62 kJ/mol citée dans la littérature.

L'hydrolyse de l'anhydride acétique à 42 °C

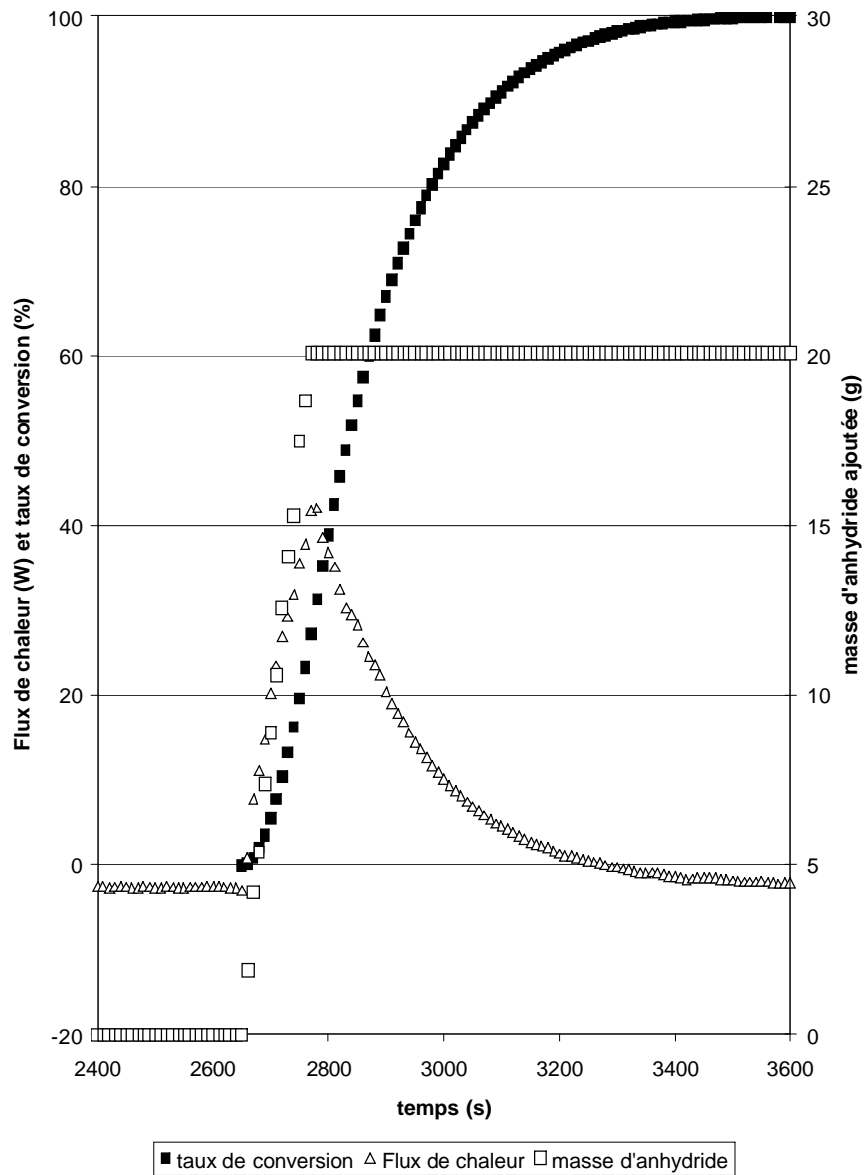


Figure 23 : bilan massique et thermique au cours de l'hydrolyse de l'anhydride acétique à 42°C

L'esterification de l'anhydride acétique à 40 °C

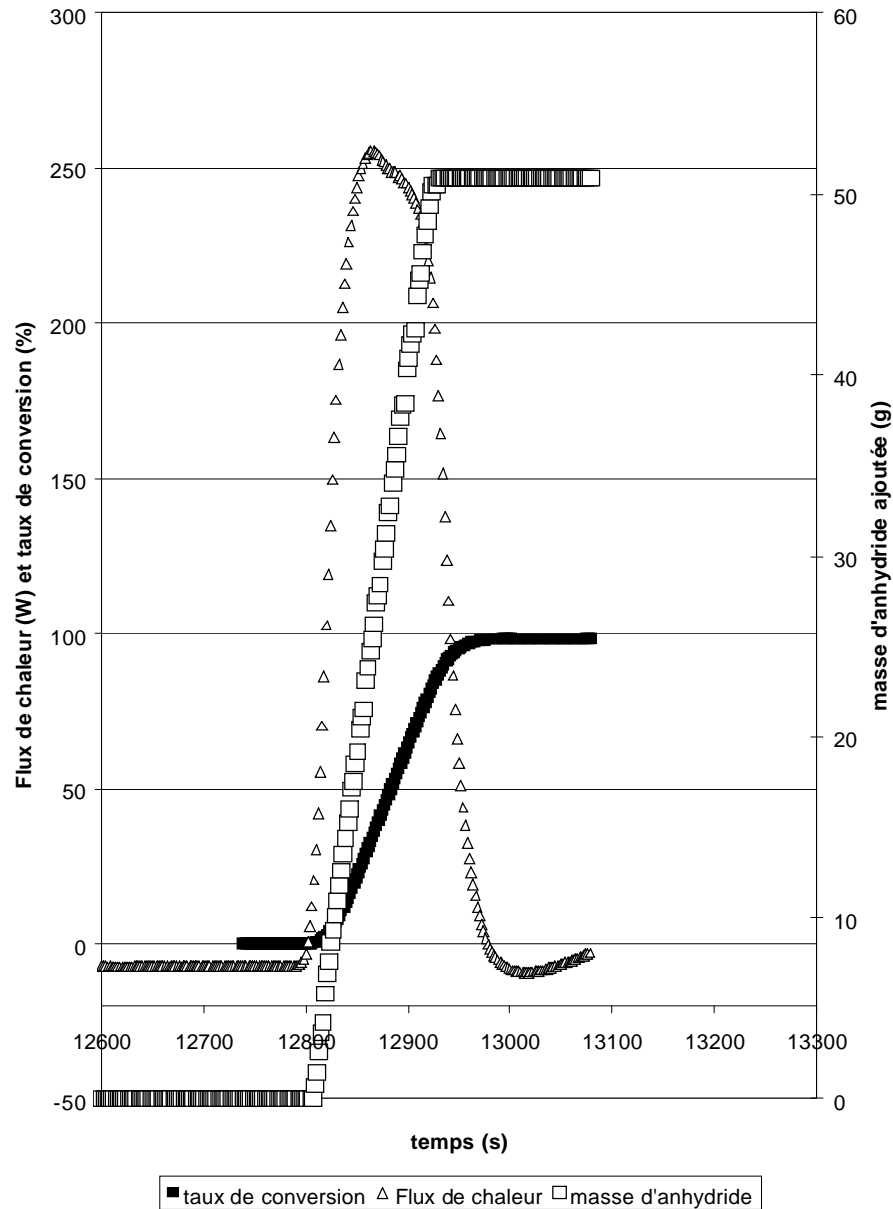


Figure 24: bilan massique et thermique au cours de l'estérification de l'anhydride acétique à 40°C

6.5 CALORIMETRIE ADIABATIQUE

6.5.1 PRINCIPE

Le dimensionnement des dispositifs de décharge nécessite de disposer d'un certain nombre de données expérimentales. Celles-ci doivent être obtenues dans des conditions d'emballage qui sont proches de celles des installations industrielles, c'est-à-dire dans des conditions pratiquement adiabatiques. Il n'est pas simple de tenter d'extrapoler les données d'une réaction de synthèse à haute température dans la mesure où des réactions secondaires, différentes de la réaction nominale, peuvent démarrer à des températures plus élevées.

Les calorimètres utilisables pour réaliser ces mesures sont donc :

- adiabatiques (pertes de chaleur de l'échantillon vers l'environnement réduites au minimum) ;
- à faible inertie thermique (capacité calorifique de la cellule d'essai faible devant celle de l'échantillon).

Ces conditions sont assez bien réalisées dans un appareil de type DIERS (par exemple le « VSP » dont dispose l'INERIS), qui utilise une cellule d'essai de volume 100 ml (figures 25 et 26). Celle-ci est entourée d'un dispositif de chauffage asservi. Pour obtenir l'adiabaticité, la température de ce dispositif est contrôlée de façon à ce que la température à l'extérieur de la cellule soit très voisine de la température de l'échantillon qu'elle contient. La faible inertie thermique est obtenue en utilisant une cellule à paroi métallique très fine. L'ensemble cellule d'essai et dispositif de chauffage est placé dans une enceinte fermée à l'intérieur de laquelle une pression de gaz neutre peut être imposée. Cette pression de gaz peut aussi être asservie à la pression qui règne à l'intérieur de la cellule d'essai de façon à équilibrer les pressions à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule d'essai et ainsi éviter son explosion. Un dispositif de chauffage placé au contact de la cellule d'essai permet d'atteindre les conditions initiales du scénario à étudier. L'échantillon contenu dans la cellule est brassé au moyen d'un agitateur magnétique.

L'appareil enregistre la variation de la pression (dP/dt) et la température (dT/dt) en fonction du temps à l'intérieur de l'enceinte et à l'intérieur de la cellule d'essai.

Cet appareil peut être utilisé selon deux modes principaux qui sont :

- le mode « cellule ouverte » pour lequel on impose une pression d'azote élevée dans l'enceinte de façon à supprimer l'ébullition ;
- le mode « cellule fermée » avec régulation de la pression dans l'enceinte extérieure.

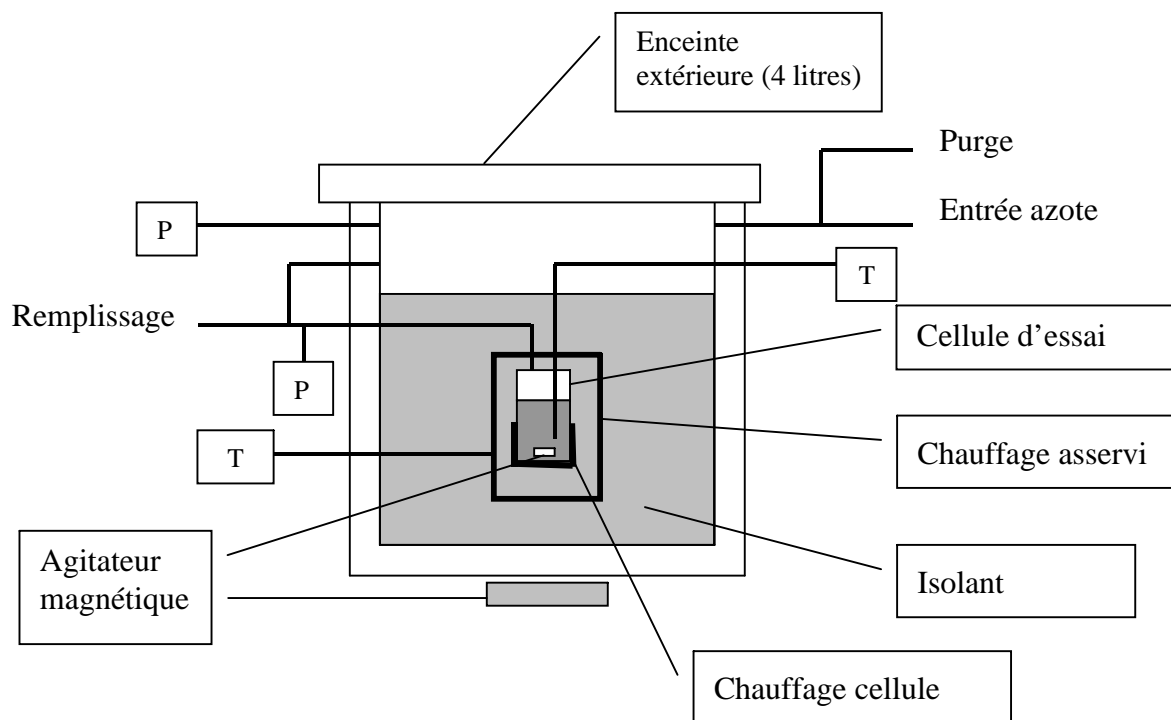


Figure 25 : Schéma de principe d'un calorimètre pseudo-adiabatique



Figure 26 : cellule d'essai

Inox 316 (ou hastelloy), épaisseur 0,18 mm.

Hauteur 63 mm

Diamètre 50 mm

6.5.2 CLASSEMENT DES SYSTEMES DES SYSTEMES REACTIONNELS.

Des conditions expérimentales particulières (figure 27) permettent de définir le comportement d'un système réactionnel selon les cas décrits au chapitre 8.

Les essais en cellule fermée et en cellule ouverte permettent de définir si le système est à pression de vapeur, à comportement gazeux ou hybride. Pour les systèmes hybrides, ces essais permettent aussi de dire si le comportement est de type atténué ou non.

La façon dont le volume de mélange biphasique augmente pour conduire au débordement du réacteur est liée à plusieurs possibilités : comportement mousseux, bouillonnant ou turbulent agité. DIERS (*) recommande de déterminer le type de comportement en utilisant une cellule ouverte via un tube de diamètre 2,5 mm et de longueur 100 mm, en utilisant une pression d'azote constante. La proportion de produit restant dans la cellule après emballement donne des indications sur le type de comportement.

Pour caractériser si l'écoulement est turbulent ou laminaire, on utilise une cellule ouverte par un tube plongeant dans la masse réactionnelle. L'enceinte est placée sous pression d'azote constante. Pour une température et un taux de conversion choisis, on opère une vidange de la cellule d'essai en purgeant le gaz contenu dans l'enceinte. La proportion de produit restant dans la cellule donne des indications sur le type d'écoulement.

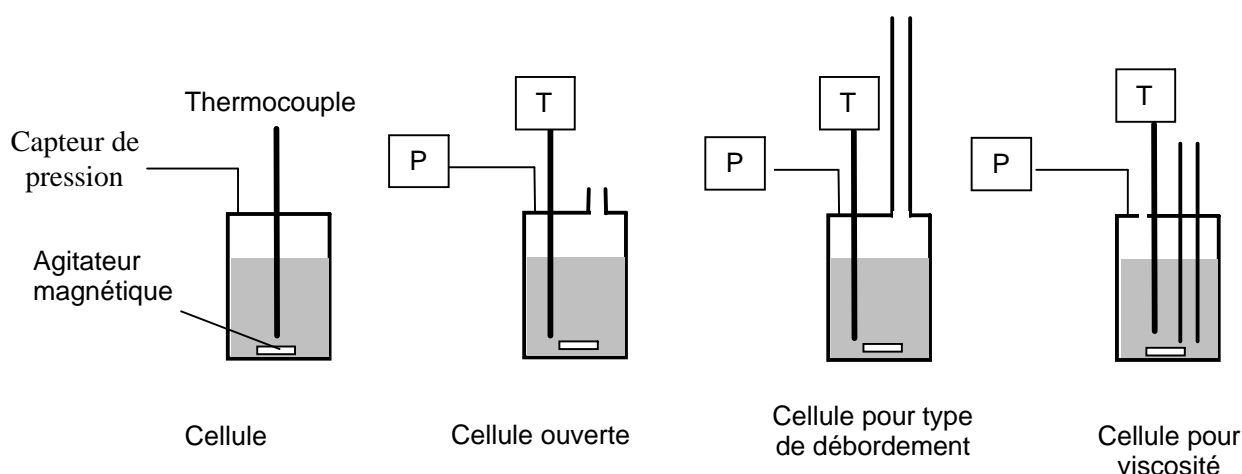


Figure 27 : différentes configurations de cellules pour appareil VSP

(*) Le Design Institute for Emergency Relief System (DIERS) de l'American Institute of Chemical Engineers (AIChE) a travaillé de façon importante sur les méthodes de dimensionnement des dispositifs de décharge. A sa création, en 1976, le DIERS était un consortium de 29 sociétés ayant pour objectif de développer des méthodes afin de dimensionner les dispositifs de décharge utilisables dans les conditions d'emballement des réactions chimiques. En 1985, c'est devenu un groupe d'utilisateurs (aujourd'hui 120 sociétés) qui partagent leur expérience et améliorent les connaissances sur ces systèmes

7. L'EXTRAPOLATION A L'ECHELLE INDUSTRIELLE

L'extrapolation des résultats expérimentaux jusqu'à la taille industrielle est réalisée à l'aide d'un modèle. Ce modèle peut être rudimentaire et approximatif, comme la méthode de criticité présentée sur la Figure 11, ou plus complet et précis comme la modélisation par simulation numérique.

Les méthodes plus simples nécessitent un minimum de données physico-chimiques relatives au système mais ne prennent pas forcément en compte la taille du réacteur. En prenant des hypothèses plutôt pénalisantes, on obtient une appréciation globale du risque du système. Cette appréciation doit contribuer à décider si une analyse plus précise d'une installation industrielle est nécessaire.

7.1 EXEMPLE D'EXTRAPOLATION PAR SIMULATION NUMERIQUE

Pour approfondir les risques d'emballement d'un réacteur batch, il est intéressant d'utiliser des moyens de calculs plus performants. Dans ce qui suit nous donnons quelques éléments de principe relatifs au logiciel ProSim Batch que nous utilisons (commercialisé par la société ProSim SA <http://www.prosim.net>). Ce logiciel prend en compte les aspects :

- ◆ géométriques, fonctionnels et opérationnels du réacteur,
- ◆ les caractéristiques physico-chimiques des réactif, les solvants et les produits de réaction,
- ◆ la cinétique de la/des réaction(s).

Ce logiciel permet de simuler le fonctionnement d'un réacteur industriel dans sa configuration réelle (taille, forme, dispositif d'évacuation de chaleur ...) suivant la séquence d'opérations effectuées (séquence et débits de remplissage des réactif/solvants/catalyseurs ...) et les conditions opératoires (pression, température des réactifs, solvants, fluide caloporteur, masse réactionnelle ...). Il permet de dimensionner le dispositif d'évacuation de chaleur et de prédire le déroulement du procédé lors d'incidents prévisibles, comme :

- ◆ une erreur de sélection du réacteur (réacteur plus grand),
- ◆ une panne d'agitation,
- ◆ un changement de vitesse d'agitation,
- ◆ un encrassement du réacteur ou du circuit de refroidissement,
- ◆ une panne de la pompe de circulation du fluide caloporteur,
- ◆ une panne du système de réfrigération du système de refroidissement (changement de la température du fluide caloporteur),
- ◆ une erreur sur la température du procédé,
- ◆ un chargement de catalyseur tardif,
- ◆ une erreur de chargement de réactif : nature, débit, ordre ...

Des actions correctives peuvent être programmées dans la séquence de travail.

La précision de la simulation dépend de l'exactitude de la description de la configuration du réacteur et de la qualité des valeurs physico-chimiques relatives aux constituants chimiques et à la cinétique des réactions. Pour chacun des constituants, on doit ainsi disposer des éléments suivants :

- ◆ formule chimique,
- ◆ masse molaire,
- ◆ température critique,
- ◆ pression critique,
- ◆ volume critique,
- ◆ enthalpie de formation,
- ◆ enthalpie libre de formation,
- ◆ viscosité en fonction de la température,
- ◆ masse volumique en fonction de la température,
- ◆ tension de vapeur en fonction de la température,
- ◆ chaleur spécifique en fonction de la température,
- ◆ conductivité thermique en fonction de la température,
- ◆ modèle thermodynamique.

En ce qui concerne chaque réaction chimique, on doit disposer de :

- ◆ l'équation chimique équilibrée,
- ◆ du facteur pré-exponentiel,
- ◆ de l'énergie de réaction,
- ◆ de l'ordre de réaction de chaque constituant,
- ◆ de l'enthalpie de réaction.

La bonne connaissance des informations requises pour faire fonctionner le logiciel contribue à la précision des résultats mais constitue aussi un frein quant à son utilisation systématique.

7.2 DESCRIPTION SUCCINCTE DU LOGICIEL PROSIM BATCH

Nous donnons ici une description des principales informations qui doivent être entrées dans le logiciel car elles contribuent à décrire les paramètres qui contrôlent le fonctionnement d'un réacteur industriel. Cette description est complétée par des copies d'écran (figures 28 à 37) des différentes phases de saisie des informations.

Au démarrage du logiciel, il convient de préciser la configuration du réacteur et de définir les constituants, les réactions chimiques, et les étapes opératoires du procédé.

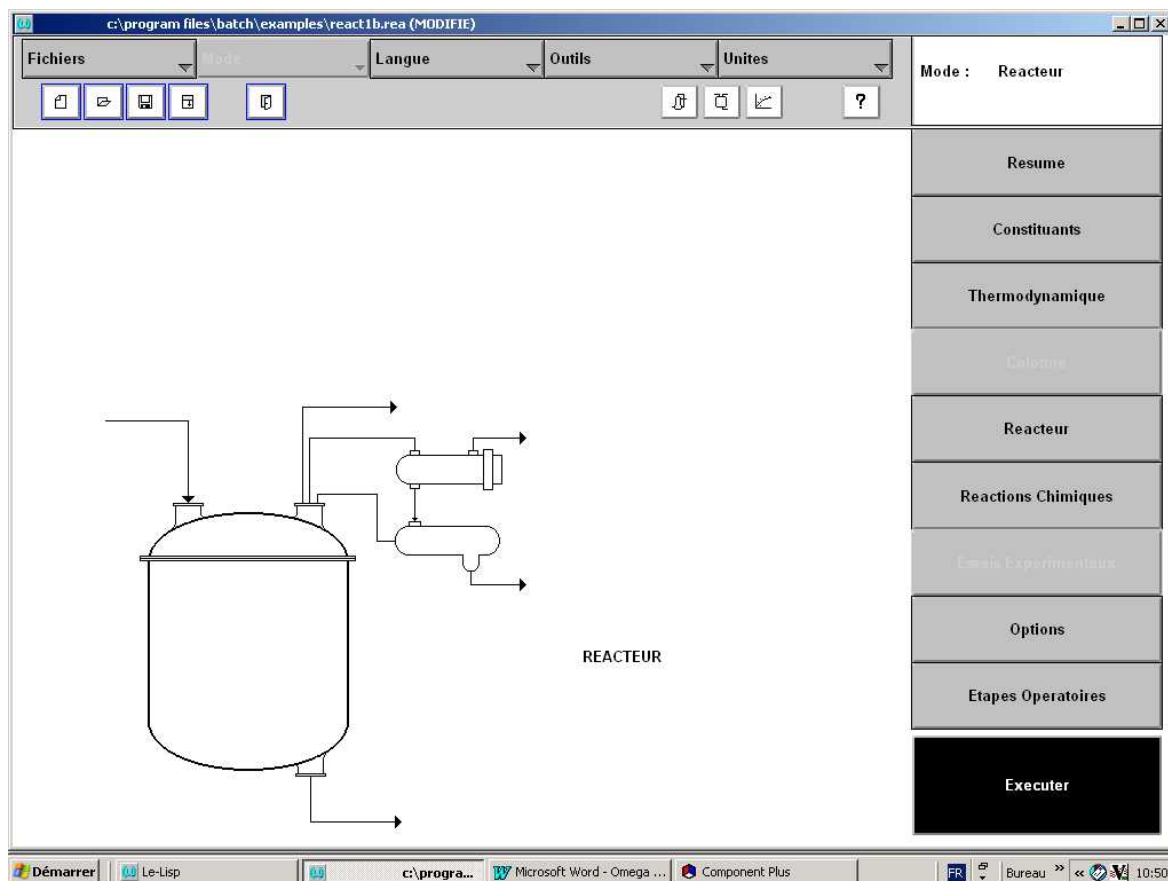


Figure 28 : Ecran de démarrage

7.2.1 DEFINITION DES CONSTITUANTS

Les constituants doivent être définis à partir d'une base de données jointe (Component Plus). Celle-ci contient une base standard de 1692 molécules et une base privée qui peut être alimentée par les utilisateurs (

Propriétés d'un corps pur

Base Edition Corps pur Unités Outils Aide

581 / 1692

Nom de référence MALEIC ANHYDRIDE Base courante Standard

| Viscosité liquide | Viscosité gaz | Conductivité thermique liquide | Conductivité thermique gaz | Conductivité thermique solide | Enthalpie de vaporisation | |
|--------------------------------------|--|---------------------------------------|--|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Densité liquide | Masse volumique solide | | Tension superficielle | | Second coefficient du Viriel | |
| Intrinsèques (1/3) | Intrinsèques (2/3) | Intrinsèques (3/3) | Pression de vapeur saturante | Chaleur spécifique liquide | Chaleur spécifique gaz parfait | Chaleur spécifique solide |
| Número d'identification dans la base | 1298 | Facteur de compressibilité critique | 0,266 | | | |
| Número intrinsèque | 144 | Facteur acentrique | 0,54629 | | | |
| Nombre CAS | 108-31-6 | Moment dipolaire | 3,92728 debye | | | |
| Formule chimique | C ₄ H ₂ O ₃ | Enthalpie standard de formation | -398,30006 kJ/mol | | | |
| Famille chimique | Anhydrides | Enthalpie libre standard de formation | -354,99395 kJ/mol | | | |
| Masse molaire | 98,0581 g/mol | Entropie absolue | 0,31699992 kJ/mol/K | | | |
| Température de fusion | 326 K | Enthalpie de fusion | <inconnu> kJ/mol | | | |
| Température d'ébullition sous 1 atm | 475,15 K | Paramètre de solubilité | 10,229 (cal/cm ³) ^{1/2} | | | |
| Température critique | 721 K | Indice de réfraction | 1,4688 | | | |
| Pression critique | 71,848 atm | Rayon moyen de gyration | 3,312E-10 m | | | |
| Volume critique | 219 cm ³ /mol | Parachor | 187,088 | | | |

Microsoft Word - Omega extrapolation

Démarrer Le-Lisp Component Plus Microsoft Word - Omega ... Bureau 11:47

Figure 29).

A partir de ces bases de données, on définit les réactifs, les produits de réaction, les solvants et d'autres constituants de la masse réactionnelle (figure 30).

Propriétés d'un corps pur

Base Edition Corps pur Unités Outils Aide

581 / 1692

Nom de référence MALEIC ANHYDRIDE Base courante Standard

| Viscosité liquide | Viscosité gaz | Conductivité thermique liquide | Conductivité thermique gaz | Conductivité thermique solide | Enthalpie de vaporisation | |
|--------------------------------------|--|---------------------------------------|--|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Densité liquide | Masse volumique solide | | Tension superficielle | | Second coefficient du Viriel | |
| Intrinsèques (1/3) | Intrinsèques (2/3) | Intrinsèques (3/3) | Pression de vapeur saturante | Chaleur spécifique liquide | Chaleur spécifique gaz parfait | Chaleur spécifique solide |
| Número d'identification dans la base | 1298 | Facteur de compressibilité critique | 0,266 | | | |
| Número intrinsèque | 144 | Facteur acentrique | 0,54629 | | | |
| Nombre CAS | 108-31-6 | Moment dipolaire | 3,92728 debye | | | |
| Formule chimique | C ₄ H ₂ O ₃ | Enthalpie standard de formation | -398,30006 kJ/mol | | | |
| Famille chimique | Anhydrides | Enthalpie libre standard de formation | -354,99395 kJ/mol | | | |
| Masse molaire | 98,0581 g/mol | Entropie absolue | 0,31699992 kJ/mol/K | | | |
| Température de fusion | 326 K | Enthalpie de fusion | <inconnu> kJ/mol | | | |
| Température d'ébullition sous 1 atm | 475,15 K | Paramètre de solubilité | 10,229 (cal/cm ³) ^{1/2} | | | |
| Température critique | 721 K | Indice de réfraction | 1,4688 | | | |
| Pression critique | 71,848 atm | Rayon moyen de gyration | 3,312E-10 m | | | |
| Volume critique | 219 cm ³ /mol | Parachor | 187,088 | | | |

Microsoft Word - Omega extrapolation

Démarrer Le-Lisp Component Plus Microsoft Word - Omega ... Bureau 11:47

Figure 29 : aperçu de fiche de la base de donnée de Component Plus

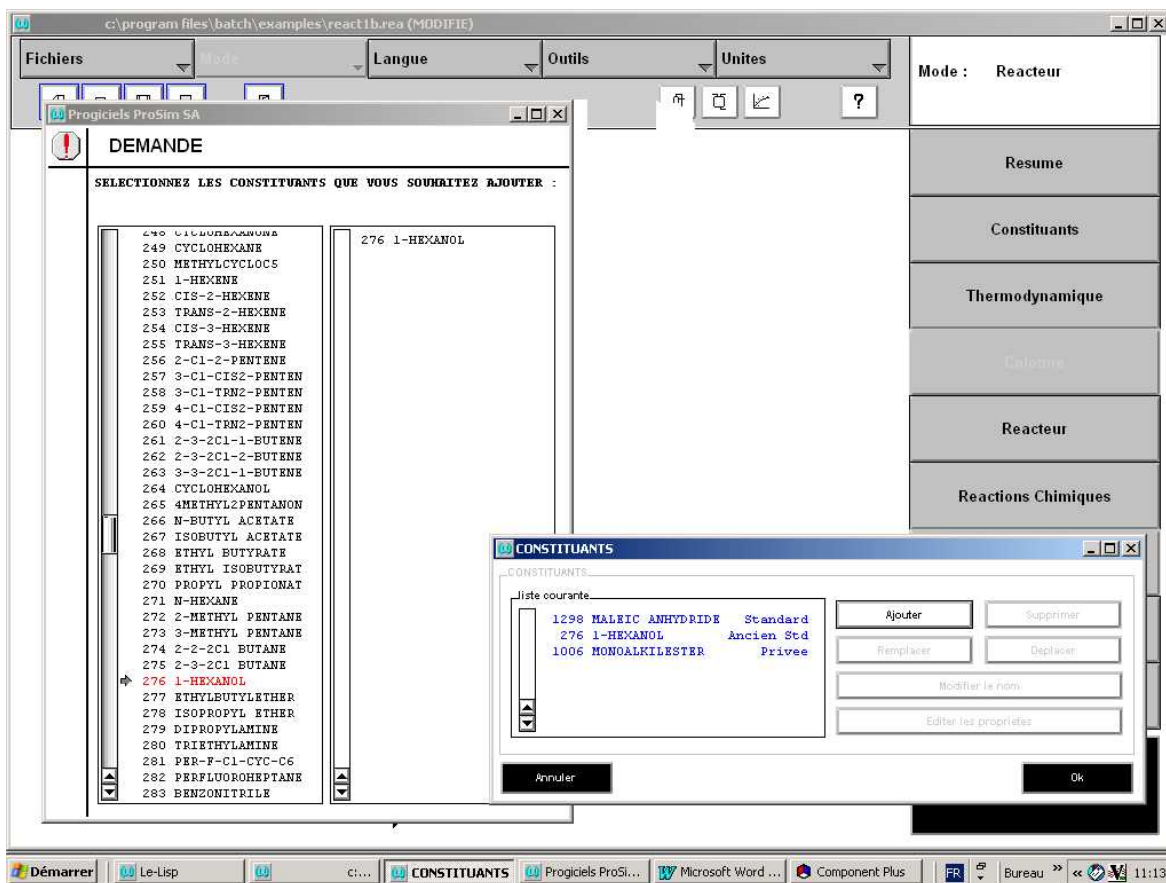


Figure 30 : Définition des constituants

7.2.2 CHOIX DU MODELE THERMODYNAMIQUE

Le choix d'un modèle thermodynamique adapté au système étudié (constituants, conditions opératoires) est très important. Il va conditionner en grande partie la fiabilité et la faisabilité des calculs effectués. Chacun de ces modèles renferme en son sein un certain nombre de « sous-modèles » qui servent à calculer les propriétés autres que les équilibres entre phases et les enthalpies, telles que, par exemple, la viscosité ou la masse volumique d'un mélange donné.

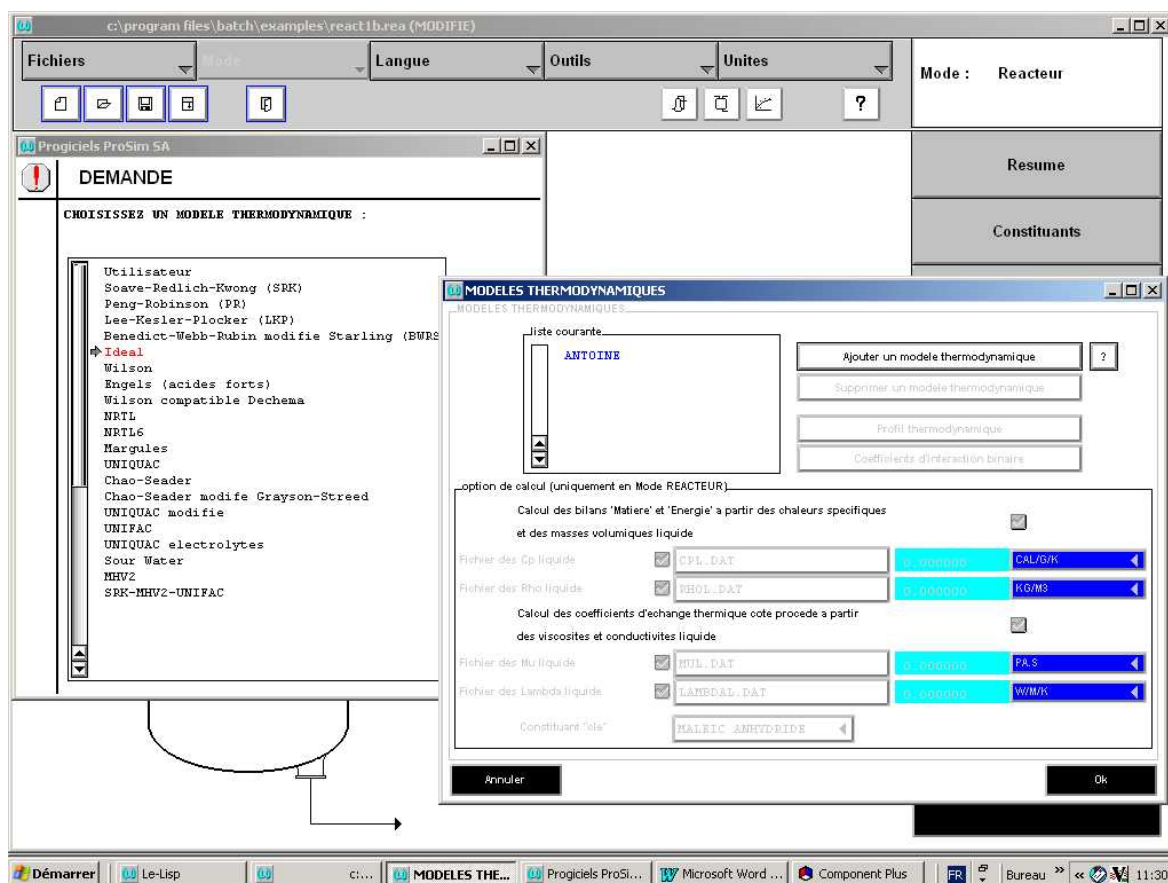


Figure 31 : Choix de modèle thermodynamique du système réactionnel

7.2.3 CARACTERISATION DU REACTEUR

L'un des points forts du logiciel est de pouvoir détailler assez complètement les caractéristiques des transferts de masses et les caractéristiques des transferts de chaleur.

Du point de vue des transferts de masse, il est possible de définir :

- ◆ la composition du pied de cuve (charge initiale),
- ◆ les réactifs et solvants coulés au cours du procédé,
- ◆ l'éventualité d'un échappement de gaz ou vapeurs,
- ◆ la présence de condenseurs/reflux externe,
- ◆ une masse réactionnelle monophasique liquide ou vapeur ou diphasique.
- ◆ l'éventualité d'un sous-tirage.

On peut aussi programmer des alarmes sur la température et sur le volume de la masse réactionnelle.

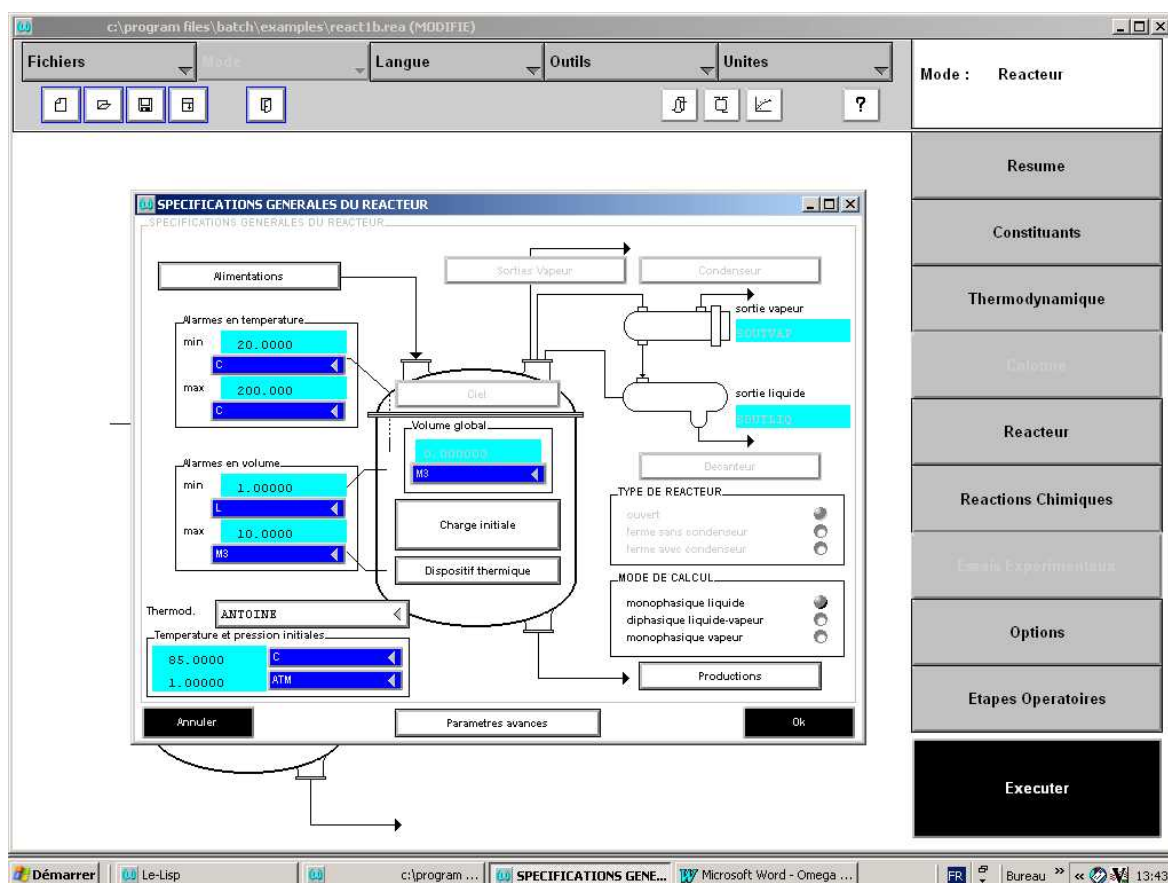


Figure 32 : programmation des alarmes

La construction du réacteur doit être décrite en détail afin de préciser les conditions de transfert de chaleur aux limites du système. Le logiciel dispose d'un répertoire de réacteurs industriels qui peut simplifier cette tâche pour lesquels les paramètres sont pré-définis.

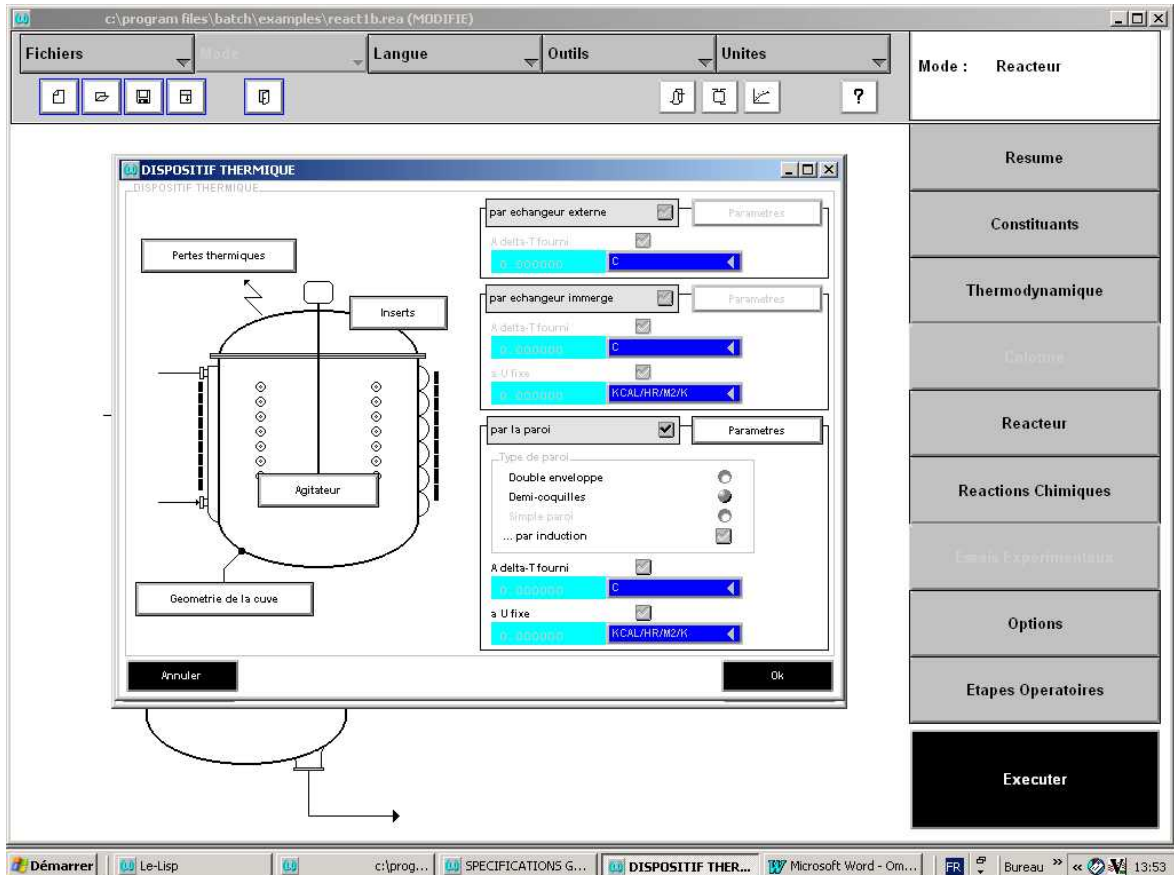


Figure 33 : définition des échanges thermiques

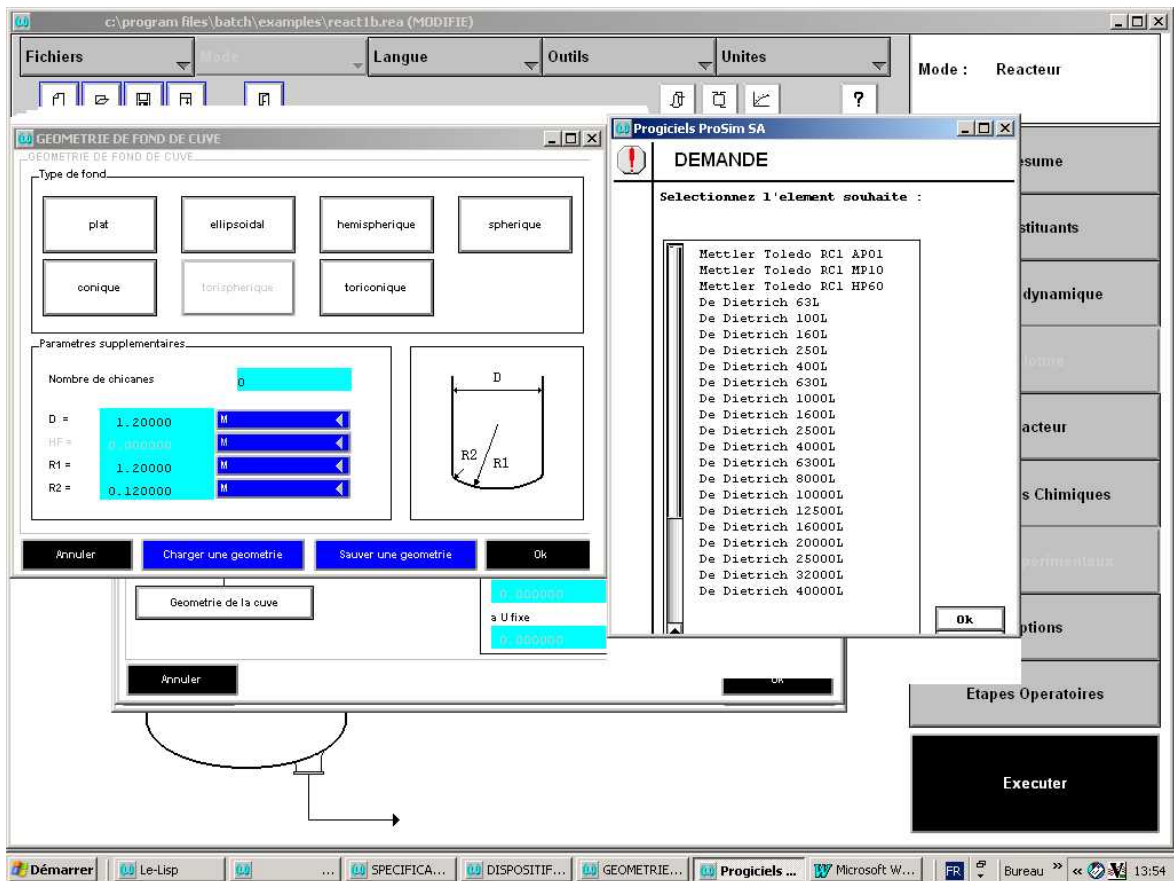


Figure 34 : définition des caractéristiques dimensionnelles de la cuve

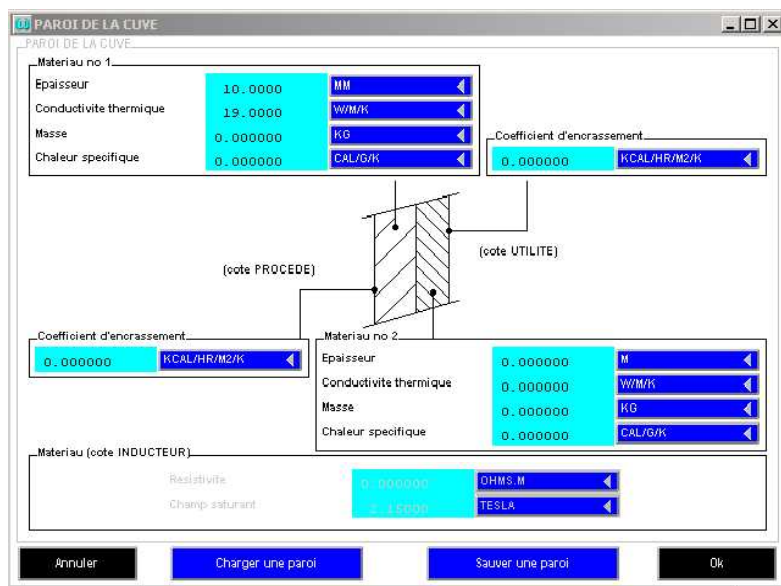
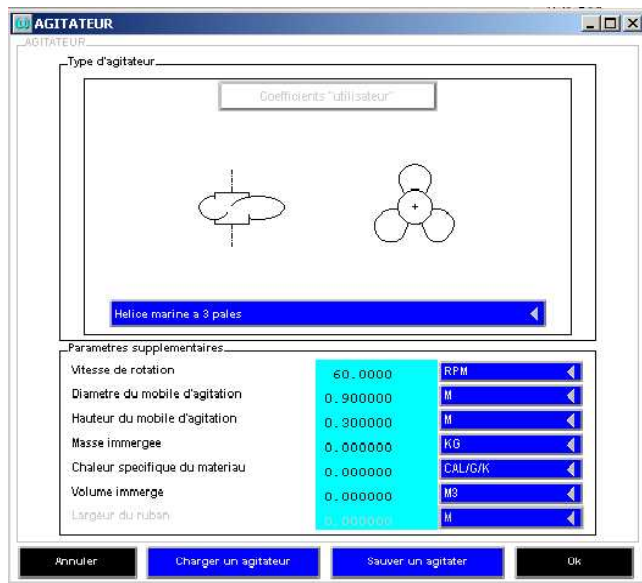


Figure 35 : définition des paramètres de dissipation de la chaleur

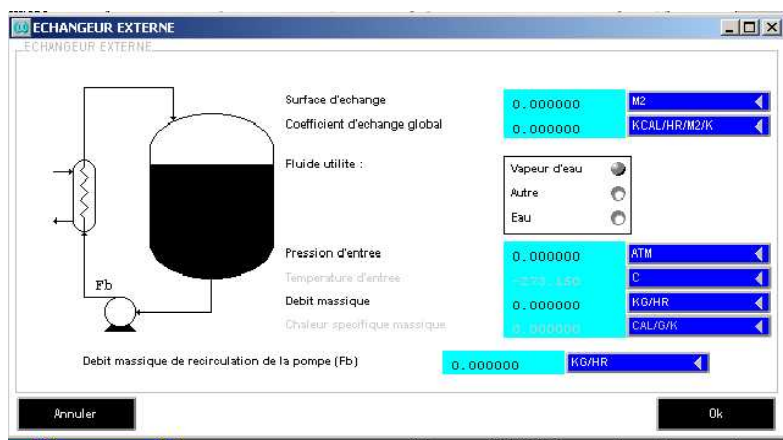
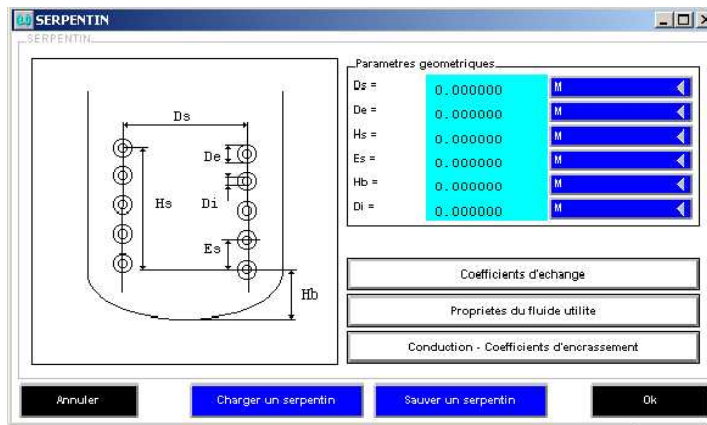


Figure 36 : définition des paramètres de dissipation de chaleur (suite)

7.2.4 DEFINITION DES ETAPES OPERATOIRES

Des étapes sont définies pour définir les conditions de travail dans le réacteur. Par exemple on spécifiera les conditions de coulée de l'un des réactifs en indiquant la composition de la coulée, son débit et la durée de l'opération.

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

Plusieurs étapes élémentaires ainsi définies pourront être enchaînées par le programme pour effectuer la simulation des conditions opératoires visées.

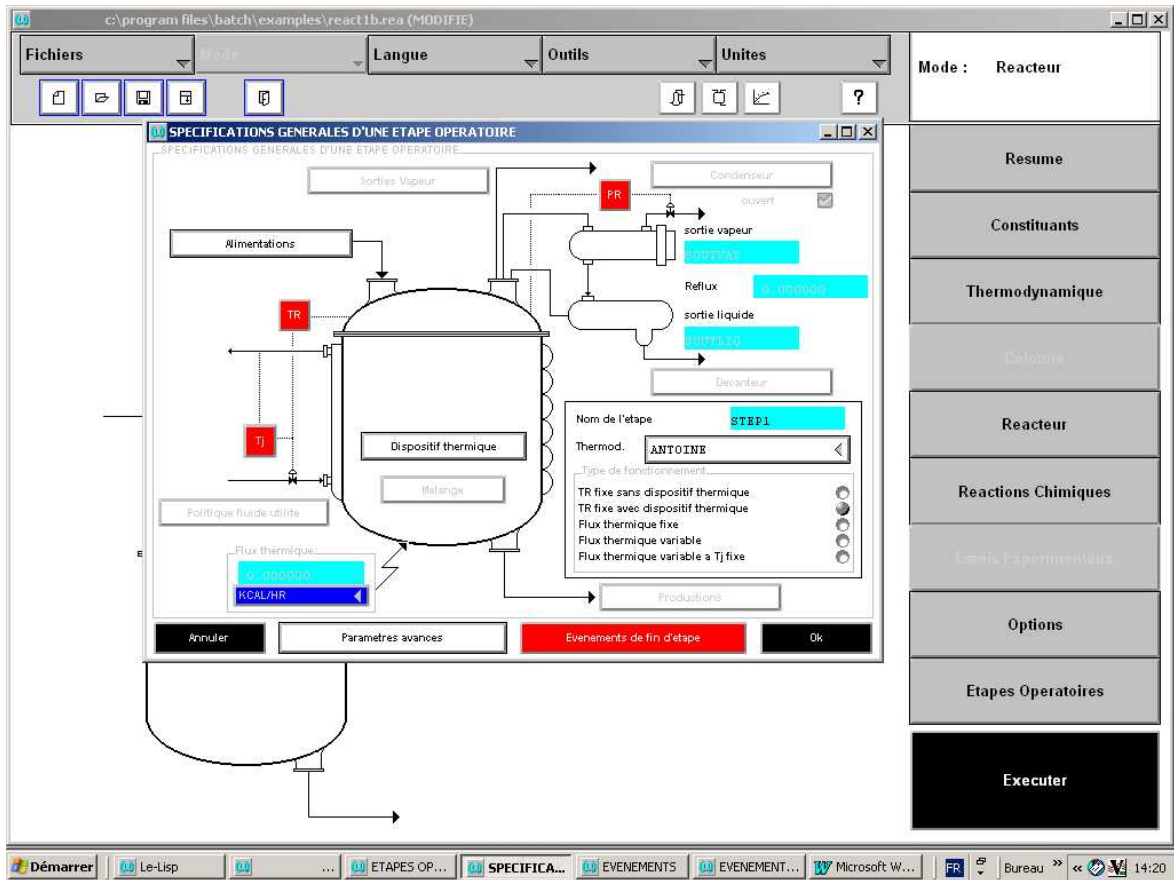


Figure 37 : spécification des étapes opératoires

7.2.5 EXEMPLE D'APPLICATION

L'exemple suivant illustre le type d'analyse que l'on peut réaliser pour mettre en évidence les risques d'emballement thermique d'un procédé afin de proposer des mesures de prévention efficace. Il s'agit de l'estérification de l'anhydride maléique par le 1-hexanol à 85 °C.

La simulation est réalisée pour un réacteur RC1 de laboratoire de 2 litres et pour un réacteur industriel de 1 700 litres. Le déroulement du procédé est identique dans les deux réacteurs à l'exception que les quantités de réactifs sont divisées par 1000 dans le RC1 par rapport au procédé industriel.

Pour le procédé industriel, on remplit le réacteur de 500 kg de l'anhydride maléique porté à 85 °C. Le réacteur est refroidi par une circulation de fluide caloporteur maintenu à 20 °C au contact de la paroi externe (système à demi-coquilles). La régulation de température de la masse réactionnelle se fait en agissant sur le débit de ce fluide. Le système de refroidissement est largement sur-dimensionné, c'est à dire qu'il n'y a pas de difficulté à maintenir la température du fluide à 20 °C.

L'hexanol est coulé dans le réacteur à raison de 200 kg/h pendant 6 heures.

Notre simulation porte sur le cas d'une panne de l'agitateur une heure après le commencement de la coulée. Suite à la panne, un système d'asservissement augment au maximum le débit du fluide caloporteur du système de refroidissement, toujours à 20 °C, pour refroidir la masse réactionnelle.

Trois variantes sont simulées :

1. Réacteur RC1 : la coulée de l'hexanol n'est pas asservie à un système d'alarme sur l'agitation, ou à la température de la masse réactionnelle ...,
2. Réacteur industriel : la coulée de l'hexanol n'est pas asservie à un système d'alarme sur l'agitation, ou la température de la masse réactionnelle ...,
3. Réacteur industriel : la coulée de l'hexanol est arrêtée dès la panne par un système d'asservissement.

Pour le premier cas, on continue à alimenter le réacteur RC1 en hexanol pendant la durée de la simulation. La panne et l'accroissement du débit du fluide de refroidissement ont comme effet un léger échauffement de la masse réactionnelle jusqu'à 95 °C, puis une décroissance de la température due à l'action du système de refroidissement (figure 38). Malgré l'arrêt de l'agitateur, le refroidissement par la paroi du réacteur, dont le volume est faible, reste suffisamment efficace pour que l'échauffement de la masse réactionnelle reste limité.

Lorsque la simulation se porte sur le réacteur industriel selon le même procédé, la température continue à monter jusqu'à l'explosion thermique du réacteur (figure 39). Ici le système est considéré comme adiabatique, les échanges aux parois sont insuffisants pour évacuer suffisamment la chaleur produite par la réaction chimique.

En revanche, si on arrête la coulée de l'hexanol au moment de la panne, on évite l'emballement (figure 40). L'arrêt asservi de coulée s'avère un moyen de défense efficace.

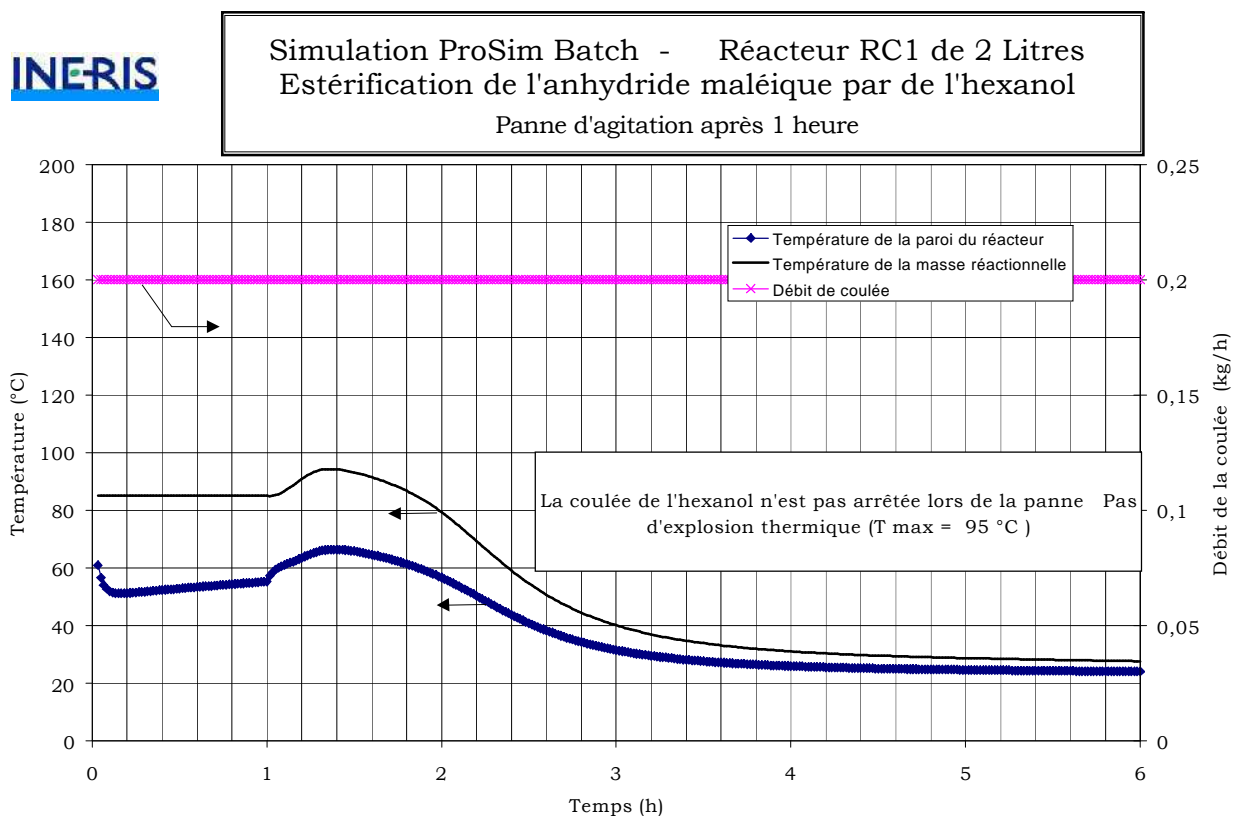


Figure 38 : exemple de simulation numérique

Simulation ProSim Batch - Réacteur Industriel 1 700 Litres
 Estérification de l'anhydride maléique par de l'hexanol
 Panne d'agitation après 1 heure

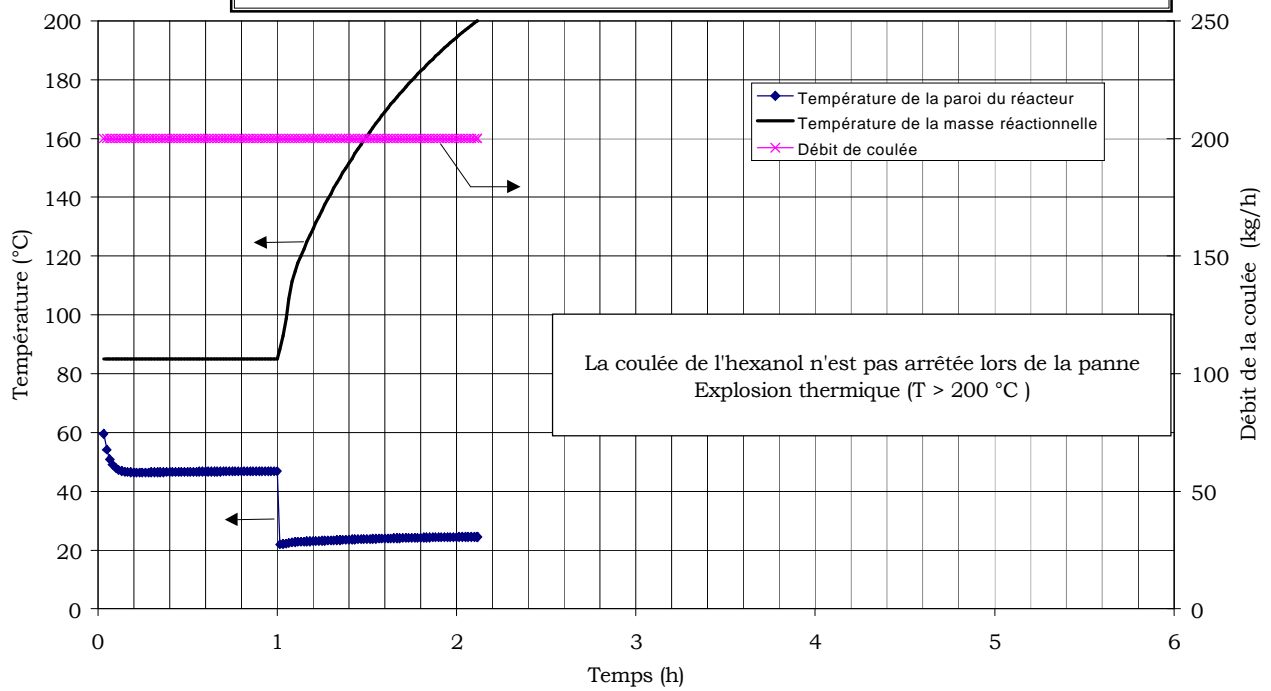


Figure 39 : exemple de simulation numérique

Simulation ProSim Batch - Réacteur Industriel 1 700 Litres
 Estérification de l'anhydride maléique par de l'hexanol
 Panne d'agitation après 1 heure

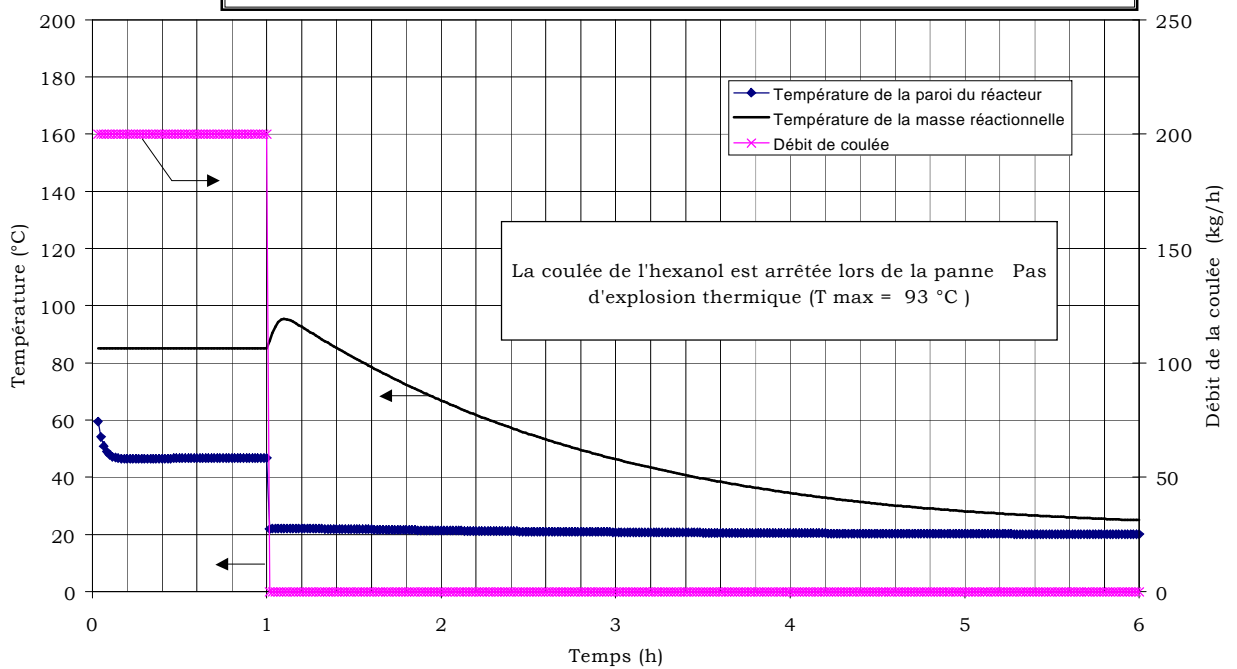


Figure 40 : exemple de simulation numérique

8. LA PROTECTION DES REACTEURS

8.1 DEMARCHE GENERALE DU DIMENSIONNEMENT D'UN DISPOSITIF DE DECHARGE

L'augmentation de température de la masse réactionnelle qui résulte des conditions d'un emballage thermique produit un accroissement de la pression dans le réacteur soit par le fait que la pression de la vapeur émise par la phase liquide augmente soit par le fait que les réactions en jeu produisent des gaz, soit enfin que ces deux effets se produisent simultanément.

On distingue ainsi les systèmes à pression de vapeur, les systèmes à comportement gazeux et les systèmes hybrides.

Les dispositifs de décharge de la surpression sont généralement des soupapes et des disques de rupture. Ils ont pour but de protéger le réacteur en limitant la pression interne en dessous de la pression maximale admissible.

Pour procéder au dimensionnement de ces dispositifs [16], [17], il est important de connaître les conditions physiques dans lesquelles la décharge va se produire : à quel système réactionnel s'intéresse-t-on ? quelle va être la répartition relative des fractions de gaz et de liquide du mélange qui va être expulsé ? quelle est la viscosité de la masse réactionnelle ? La réponse à ces questions oriente vers les modèles de calcul les mieux adaptés à chaque cas.

Corrélativement, le comportement du système réactionnel doit être caractérisé, dans les conditions de l'emballage, pour établir la vitesse de montée en température et la vitesse de montée en pression produites par la réaction chimique. Les conditions d'emballage correspondent à une vitesse des phénomènes telle que les échanges de chaleur avec l'extérieur n'ont plus le temps de se produire (conditions adiabatiques). Les calorimètres « pseudo-adiabatiques » qui sont utilisés pour mesurer ces phénomènes permettent de définir ces conditions.

L'application des résultats expérimentaux obtenus aux modèles de calcul fournit pour le réacteur et pour la réaction qu'on y met en œuvre, le débit massique de décharge W qu'il est nécessaire d'assurer pour ne pas dépasser la pression maximale autorisée dans l'appareil. Le calcul prendra donc en compte les caractéristiques d'appareil (volume, masse de réactifs présents, pression d'ouverture du dispositif, pression maximale autorisée).

Pour déterminer la surface A du dispositif de décharge à installer, il faut déterminer la capacité unitaire de décharge par unité de surface G . La surface est alors donnée par $A = W/G$. La capacité unitaire de décharge se détermine de façon plus théorique en prenant en compte les caractéristiques physiques du fluide (partie liquide et partie gaz) ainsi que la pression en amont du dispositif. Il est aussi important de noter que la présence d'une perte de charge introduite par un prolongateur en aval du dispositif modifie la valeur de G .

8.2 LES DISPOSITIFS DE DECHARGE DE PRESSION

8.2.1 UNE RELATION ETROITE AVEC LE PROCEDE MIS EN ŒUVRE

La protection des réacteurs de l'industrie chimique est assurée principalement par une bonne connaissance des réactions chimiques que l'on y met en œuvre, ainsi que par un ensemble de moyens de prévention et de maîtrise du procédé. Toutefois, l'une des mesures de protection ultimes qui va permettre d'atténuer les effets d'un emballement de réaction est le dispositif de décharge de pression. C'est un dispositif qui présente l'avantage d'être passif, et indépendant du dispositif de pilotage du procédé. En contrepartie, la définition de ce dispositif est relativement complexe et nécessite de connaître :

- les circonstances opératoires susceptibles de conduire à l'emballement de la réaction;
- la cinétique des réactions dans les conditions d'emballement ;
- le mode de mise en pression par gaz ou vapeur ou par les deux simultanément ;
- le régime d'écoulement dans le réacteur et dans le dispositif de décharge ;
- et la définition précise du dispositif de décharge.

Les principes développés dans ce chapitre sont issus des travaux du DIERS.

8.2.2 CARACTERISTIQUES DES DISPOSITIFS DE DECHARGE

Les dispositifs de décharge de pression qui sont utilisés sont soit des disques de rupture, soit des soupapes ou encore une combinaison de ces deux systèmes. Le but de ces dispositifs est de prévenir la mise en surpression du réacteur et des ses équipements associés, les canalisations, les condenseurs, les récipients d'alimentation, les systèmes de prélèvement. Ces éléments sont, en règle générale soumis à la directive européenne 97/23/CE concernant les appareils sous pression qui s'applique généralement pour des pressions (mesurées par rapport à l'atmosphère) supérieures à 0,5 bar.

Il convient que le dispositif de décharge soit adapté pour protéger le réacteur à sa « pression maximale admissible » (ou pression de service P_s) qui est la pression maximale pour laquelle l'équipement est conçu et qui est spécifiée par le fabricant. Toutefois, il est prévu d'admettre une surpression momentanée limitée à 10 % de la pression maximale admissible, ce qui est le cas lors de la protection vis à vis d'un emballement de réaction. Nous considérerons donc que la valeur de pression à ne pas dépasser, dans des circonstances d'emballement est la pression maximale momentanée $1,1 \times P_s$.

Les disques se rompent lorsque la pression différentielle à laquelle ils sont soumis de part et d'autre de la membrane excède la valeur de rupture ($P_{Const.}$) qui est spécifiée par le constructeur. Il existe une tolérance sur cette valeur qui est typiquement de $\pm 5 \%$ ou $\pm 10 \%$, en fonction du type de disque. Dans les conditions de décharge d'un réacteur, le cas le plus défavorable est l'ouverture pour une pression à la limite haute de tolérance. C'est donc cette valeur que nous allons considérer ($1,1 \times P_{Const.}$). On notera également que la pression de rupture a tendance à diminuer lorsque la température augmente.

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

Les soupapes de sécurité s'ouvrent également pour une pression ($P_{\text{Const.}}$) qui est généralement la valeur donnée par le constructeur. Celle-ci correspond à un décollement du clapet de son siège. Pour obtenir une ouverture totale, il faut généralement dépasser cette valeur de pression de +10 %. C'est, là encore, cette valeur de pression ($1,1 \times P_{\text{Const.}}$) que nous prendrons en compte. Il convient de noter que dans le cas d'une protection par soupape, un vide partiel peut s'opérer dans un réacteur au refroidissement.

Pour un disque de rupture ou une soupape, les valeurs de pressions de décharge à considérer pour la protection des réacteurs sont donc : pour les disques de rupture la valeur haute de tolérance et pour les soupapes, la valeur de pression qui permet l'ouverture totale. Dans ce qui suit on dénommera cette pression « pression d'ouverture » (P_R).

Le problème de la protection des réacteurs dans les conditions d'emballement s'apparente, mais n'est pas identique, à celui de la protection par évent des installations qui mettent en œuvre des matériaux pulvérulents.

Dans le cas de la protection contre les explosions de poussières, les installations ont, en général, une pression maximale admissible beaucoup plus faible. Mais aussi la forme des enceintes, de section rectangulaire par exemple, n'est pas optimisée pour résister à la pression. Lors d'une explosion, deux seuils distincts peuvent apparaître. Le premier est celui d'une déformation des structures. Le second est la rupture de l'enceinte. Ainsi lorsque le dimensionnement de l'évent permet une protection vis à vis du premier seuil, on dispose encore d'une marge de sécurité importante vis à vis du seuil de rupture qui occasionnera les dégâts les plus importants.

La protection d'un réacteur n'autorise pas une telle marge de manœuvre dans la mesure où la pression maximale admissible peut déjà être affectée par des effets de corrosion, de fatigue, de température du milieu. L'énergie stockée y est aussi plus élevée que dans le cas d'un équipement de plus faible résistance. Au total, et bien que des coefficients de sécurité soient pris vis-à-vis de la pression maximale admissible, il conviendra pour le réacteur de travailler uniquement par rapport à la pression de service augmentée de 10 %..

8.2.3 PRINCIPES DE DIMENSIONNEMENT DES DISPOSITIFS DE DECHARGE DE PRESSION

Pour dimensionner les dispositifs de décharge, il faut prendre en compte les contraintes suivantes :

- (a) tenir compte de la pression de service de l'équipement ;
- (b) avoir un dispositif d'ouverture le plus petit possible, ce qui a des effets favorables sur son coût et sur son entretien et ce qui, lors du fonctionnement, minimise les effets de décharge vers l'environnement.

La condition (b) sera plus facile à atteindre si l'on utilise une méthode de dimensionnement qui prend en compte les effets dynamiques associés au fonctionnement. En général, l'emballement thermique conduit à une décharge biphasique. Si l'on cherchait à caractériser cet événement en utilisant un modèle stationnaire, on serait conduit à écrire l'égalité entre la production de gaz et l'élimination de mélange biphasique. Or, le fait que le réacteur se vide influe

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

manifestement sur la vitesse de production de gaz. Le fait d'utiliser des modèles qui prennent en compte ces aspects dynamiques (état non stationnaire) contribue à diminuer la surface des dispositifs de décharge à utiliser. Ce dernier mode de calcul est celui qui est utilisé dans la plupart des méthodes de calcul utilisées pour le dimensionnement.

Lors d'un emballement, l'ouverture du dispositif de décharge doit permettre de protéger le réacteur de la valeur maximale de pression atteinte par combinaison des phénomènes de production et d'élimination de gaz. On parlera de la pression maximale accumulée dans le système. Un schéma du profil de pression obtenu au cours d'un emballement est donné sur la figure 41.

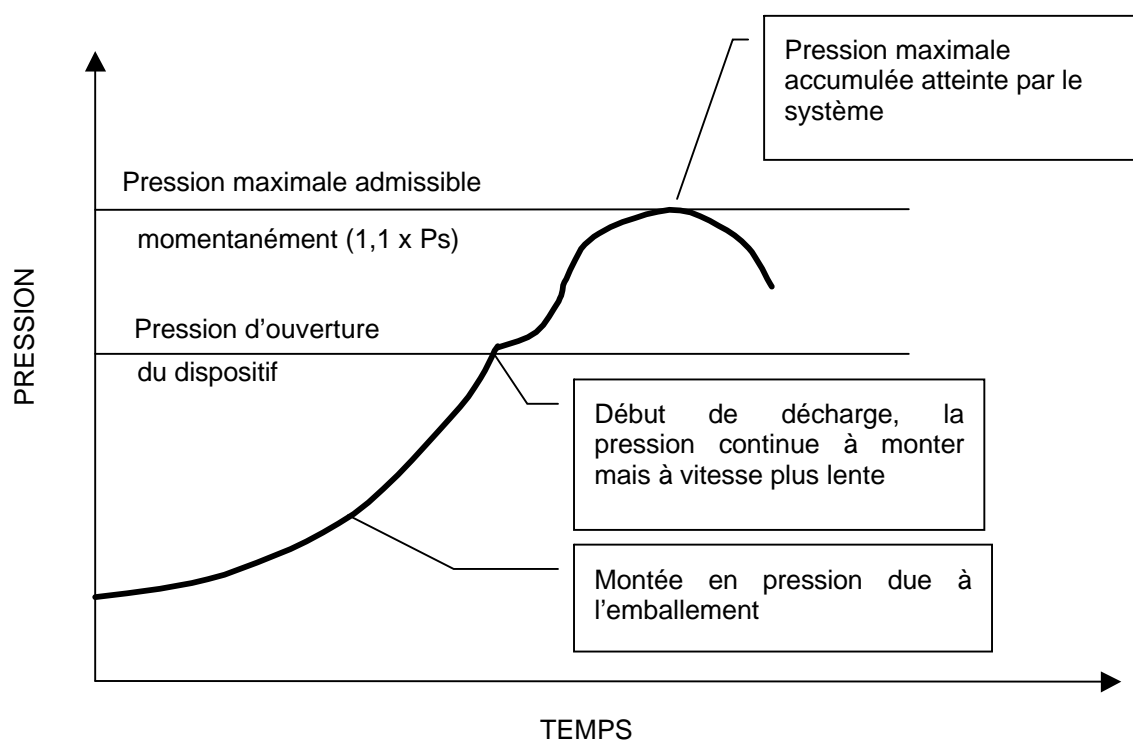


Figure 41 Diagramme pression-temps pour un emballement de réaction avec protection par un dispositif de décharge

La manière de calculer le débit de décharge nécessaire pour contenir la pression dans le réacteur à une valeur acceptable va dépendre en particulier du type de système physique auquel on s'intéresse en distinguant les cas suivants.

- (a) Les systèmes à pression de vapeur pour lesquels la pression générée lors d'un emballement provient exclusivement de la pression de vapeur du mélange réactionnel. Celle-ci croît avec l'élévation de température. Dans ce cas, l'ouverture du dispositif de décharge évacue de la vapeur, ce qui contribue à faire baisser la pression en équilibre avec la phase liquide. Il y a alors vaporisation d'une partie du liquide (et donc, par consommation de chaleur latente, baisse de la température de celui-ci) pour rétablir l'équilibre liquide-vapeur. Ce phénomène contribue à baisser, en même temps que la pression,

la température du système. Généralement la vitesse de réaction se stabilise et dans ce cas et la température et la pression se stabilisent également. Le système est considéré comme auto-régulé ou « tempéré ».

- (b) Les systèmes gazeux pour lesquels la pression est générée par un gaz permanent produit par la réaction chimique. Contrairement aux systèmes précédents, ceux-ci ne sont pas tempérés car le fait d'enlever du gaz par décharge est sans action sur la température de la phase liquide et donc sur la production de gaz. Pour de tels cas il sera important de savoir si l'élévation de température peut amorcer le démarrage de réactions secondaires de décomposition.
- (c) Les systèmes hybrides, combinaison des deux systèmes précédents. Pour ces systèmes on essaiera, en premier lieu, de déterminer quel est l'effet prédominant.

Mais il faudra aussi tenir compte des caractéristiques du mélange biphasique qui déterminent la nature du flux à considérer au passage de l'orifice de décharge ainsi que de la viscosité du système et la nature turbulente ou laminaire du flux au travers du dispositif de décharge.

Ces informations ainsi que les profils de montée en pression et en température des systèmes étudiés sont obtenus par des mesures expérimentales conduites en calorimétrie adiabatique.

Les règles plus précises de dimensionnement des systèmes de décharge dépassent le cadre du présent exposé. Pour obtenir des informations à ce sujet, on pourra se reporter aux références [16] et [17].

8.3 POSSIBILITES DE TRAITEMENT EN AVAL D'UNE LIGNE DE DECHARGE D'UN REACTEUR

La figure 42 synthétise les différentes lignes de défense que l'on peut trouver en aval d'un disque de rupture ou d'une soupape. Le tube prolongateur peut être connecté à un réservoir ("quench-tank"), éventuellement via un cyclone qui va séparer la phase liquide de la phase gaz. Le "quench-tank" a pour objet de récupérer la phase liquide. Il est généralement ouvert à l'atmosphère et dans ce cas la phase gaz est émise dans l'environnement en général en point haut. Le ciel du "quench tank" peut être aussi connecté à un laveur (ou "scrubber") qui va permettre une mise en solution plus ou moins complète de la phase gazeuse. Le solde des gaz sera éventuellement partiellement piégé ("Seal Pot"), une torche assurant la destruction des derniers résidus.

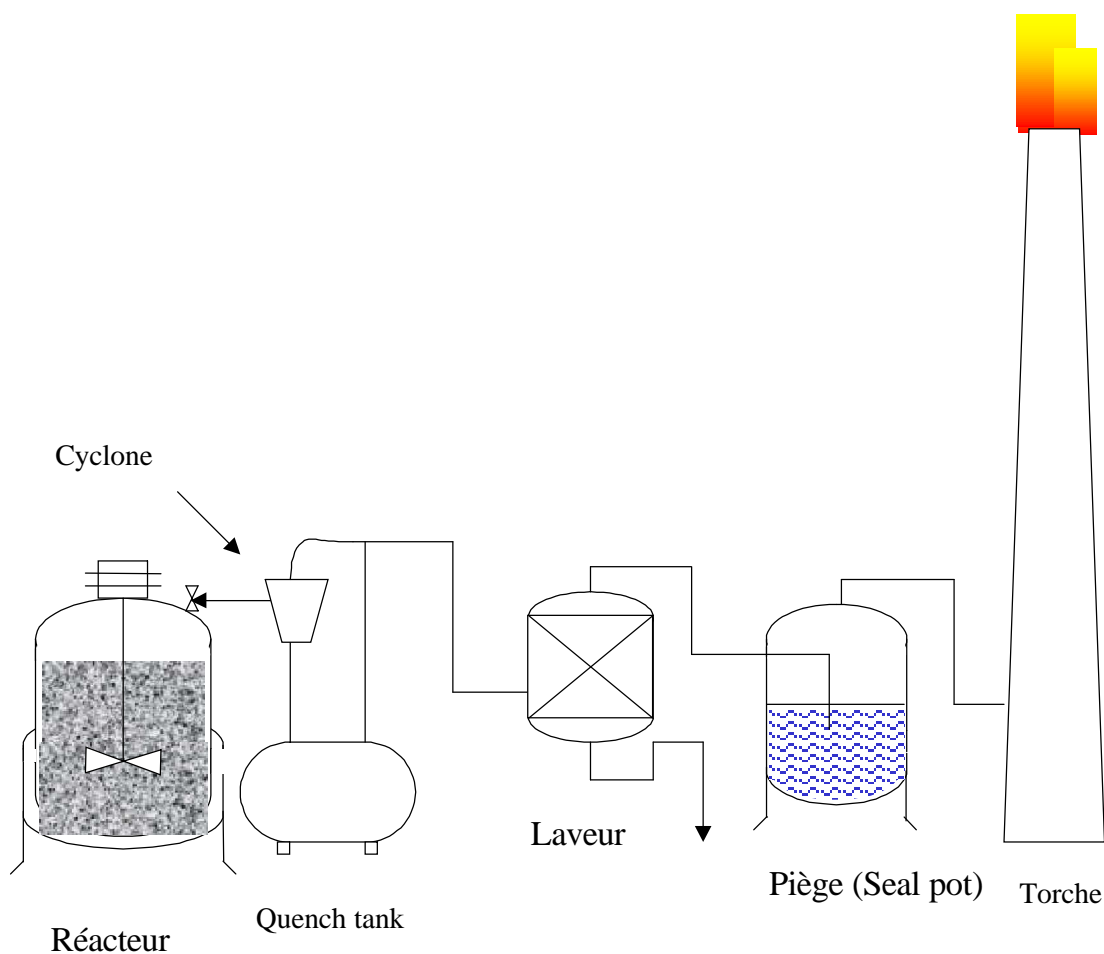


Figure 42: dispositifs de traitement en aval d'une ligne de décharge de réacteur

9. INTENSIFICATION ET SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES

9.1 PRINCIPES DE SECURITE INTRINSEQUE

En chimie, le réacteur est au centre du dispositif de production. Dans de nombreux cas, cet élément est une cuve agitée dans laquelle les réactifs sont introduits soit simultanément, soit progressivement, pour réagir entre eux. A terminaison de la réaction, le réacteur est vidé pour récupérer le produit final. Cette méthode de travail, par opérations discontinues, conduit à l'utilisation de volumes réactionnels importants qui peuvent aller jusqu'à plusieurs dizaines de mètres cubes. Du point de vue de la sécurité et de l'environnement, elle présente plusieurs inconvénients. Il faut tout d'abord transférer, à partir des réservoirs de stockage, des produits généralement dangereux, avec des débits importants, ce qui engendre, par fuite, des risques de dispersion accidentelle. Ces fuites peuvent provoquer des explosions ou incendies ou se révéler dangereuses pour les populations par l'aspect toxique des produits dispersés. D'autre part, la chaleur produite par la réaction doit être éliminée pour maintenir le réacteur à température constante, ce qui est d'autant plus difficile que la masse réactionnelle est importante. Si la température du réacteur est mal maîtrisée, un phénomène d'emballement thermique est à craindre avec, de nouveau, des risques de dispersion de matières. Enfin, la nature du procédé batch, par répétition des opérations, accroît les risques d'erreurs. Si les processus ne sont pas suffisamment automatisés ou si les opérateurs ne sont pas convenablement formés, l'introduction de mauvais réactifs ou de mauvaises quantités de réactifs ou de réactifs dans un mauvais ordre, peuvent être source de dangers. Par contre ces réacteurs sont réputés assez flexibles dans la mesure où ils peuvent être utilisés pour effectuer différentes réactions de synthèse, ce qui explique qu'ils sont très répandus.

Pour assurer à ces installations un niveau de sécurité suffisant, il faut que le développement du procédé soit correctement effectué en franchissant différentes étapes qui visent à augmenter progressivement la capacité de production depuis l'échelle du laboratoire jusqu'à l'échelle industrielle. D'une façon générale, l'analyse des risques est ensuite le passage obligé pour maîtriser la sécurité des installations existantes. Il s'agit alors de croiser un ensemble d'informations relatives à la connaissance du procédé, aux risques inhérents aux produits, aux risques d'apparition de réactions chimiques non désirées, à l'organisation et aux dispositifs de sécurité.

Une alternative intéressante est celle de l'application des principes de sécurité intrinsèque

Trevor KLETZ qui est l'un des promoteurs de ce concept l'illustre en prenant l'exemple des escaliers que nous pouvons avoir dans nos habitations [18]. Ce sont bien sûr des endroits à risques. Pour les rendre plus sûrs, les remèdes traditionnels consistent à améliorer les rampes, ou à utiliser des revêtements de sols mieux adaptés ou encore à optimiser l'éclairage. Une autre solution intrinsèquement plus sûre consiste à habiter des logements de plain-pied ...

Les différents principes de sécurité intrinsèque qui permettent de réaliser des améliorations à la source se déclinent comme suit.

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

Principe de substitution

Substituer les produits dangereux utilisés par des produits aux propriétés identiques mais moins dangereux. Il s'agit, par exemple, de privilégier des procédés mettant en œuvre des solvants moins dangereux (ex : eau) ou de développer des voies de synthèses dont les matières premières, les produits intermédiaires ou les sous-produits seraient moins dangereux. Sur ce point il faut bien veiller à ce que les produits considérés comme moins dangereux d'un point de vue réactif, le soient également d'un point de vue environnemental afin de ne pas remplacer un produit dangereux par un produit nocif.

Principe d'intensification

Intensifier les procédés en passant de procédés discontinus à des procédés continus afin de minimiser les quantités de substances dangereuses mises en œuvre. Il s'agit, par exemple, de réduire le volume des équipements de production au sein desquels le potentiel de danger est important.

Principe de simplification

Simplifier les procédés en les rendant plus efficaces et plus sûrs. Ceci peut être réalisé par exemple en intégrant plusieurs fonctions dans un même appareil.

Principe d'atténuation

Lorsque l'utilisation de produits dangereux ne peut être évitée dans le procédé, il est intéressant de pouvoir définir des conditions opératoires moins dangereuses. Il s'agit, par exemple, de travailler à des températures ou des pressions plus basses ou d'abaisser les concentrations par dilution.

9.2 LES AVANTAGES TECHNIQUES DE L'INTENSIFICATION

Parmi les concepts de sécurité intrinsèque, celui de l'intensification des procédés semble être aujourd'hui celui qui offre le plus de perspectives [19]. Il se réfère aux technologies qui remplacent les équipements de grande dimensions, par des équipements qui permettent d'opérer dans des procédés de taille réduite, moins coûteux et plus efficaces ou qui combinent des opérations multiples dans un seul appareil. Par exemple, le passage de procédés discontinus (par "batches") à des procédés continus réduit les volumes réactionnels, qui sont les phases les plus instables et donc les plus dangereuses.

En même temps, les progrès des techniques d'usinage permettent d'aboutir à des systèmes de très petites dimensions pour lesquels les échanges thermiques sont extrêmement efficaces. Les micro-réacteurs croisent ainsi une multitude de petits tubes parallèles, dans lesquels s'effectue la réaction chimique, avec un échangeur qui autorise la circulation d'un fluide de refroidissement dans une direction perpendiculaire. Les performances de ces appareils sont telles qu'un courant d'eau de 400 kg par heure peut y être chauffé ou refroidi de 30 °C en 3 millisecondes.

Ces techniques qui sont encore en cours de développement laissent entrevoir de nombreux avantages.

- des temps de réponse extrêmement courts qui permettent d'instaurer un contrôle très efficace du procédé,

Réf. : **INERIS – DRA – PROC 56933 Ω 17 : LA SECURITE DES PROCEDES CHIMIQUES**

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale

- des conditions de travail très variées (pression et température) utilisables dans de nouvelles voies originales de synthèse,
- la simplification et l'accélération du passage d'un procédé de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle par mise en parallèle de voies identiques,
- des conditions opératoires plus facilement homogènes, qui limitent l'apparition de réactions secondaires néfastes au niveau de points chauds,
- une meilleure sélectivité et de meilleurs rendements ce qui simplifie les phases de purification, génère moins de déchets et nécessite moins de solvants,
- d'importantes économies d'énergie du fait de systèmes plus compacts,
- la possibilité de maîtriser des réactions fortement exothermiques auxquelles on n'aurait pas eu accès autrement.

En contre partie, le passage à des procédés intensifiés nécessitera :

- de mieux connaître les caractéristiques thermo-cinétiques des systèmes réactionnels afin de pouvoir travailler avec des vitesses plus élevées,
- de définir les conditions de travail à l'aide d'outils de modélisation adaptés,
- de disposer d'équipements disposant des performances requises.

La figure 43 montre les évolutions récentes de ces techniques en faisant apparaître les composants, les outils et les systèmes de production.

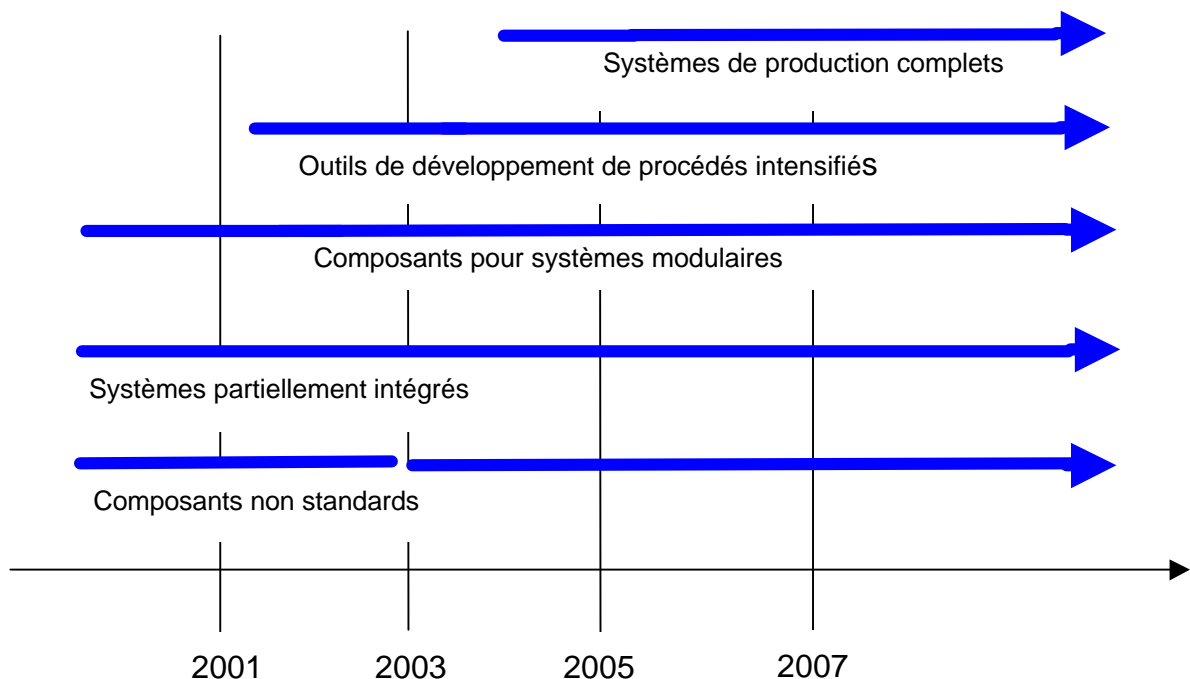


Figure 43 : Progression dans le temps des techniques d'intensification

9.3 L'OUVERTURE DE NOUVELLES PERSPECTIVES

Les retombées économiques attendues sont importantes : moins d'investissements lourds, moins de coûts de fonctionnement et une plus grande flexibilité pour s'adapter aux demandes du marché.

Les gains en matière de sécurité sont immanents. Ils proviennent bien sûr de la forte diminution de la masse réactionnelle, mais aussi de l'importante dissipation thermique. On s'attend également à ce que les canaux de petites dimensions qui caractérisent les appareils utilisés puissent jouer le rôle d'arrête-flamme en cas d'incident.

Dans l'optique d'une approche de développement durable, et afin d'éviter des délocalisations d'installations industrielles à risques, ces moyens de maîtrise des risques à la source deviennent l'un des enjeux technologiques majeurs des années à venir. A terme ces nouveaux modes de production pourront contribuer à réduire les stockages en disséminant des mini unités industrielles ("chimie au robinet") permettant de produire in-situ des produits dangereux en quantités limitées aux besoins.

10. CONCLUSION

Ce document aborde les principales questions relatives aux risques d'emballement des réactions chimiques que l'on met en œuvre dans des réacteurs industriels.

Pour appréhender cette discipline, il convient d'analyser en premier lieu le retour d'expérience du domaine étudié et la réglementation.

Il faut ensuite caractériser la réaction chimique sur laquelle on travaille en définissant ses caractéristiques cinétiques (la vitesse à laquelle elle se produit) et thermodynamiques (la chaleur qu'elle dégage). Pour cela l'expérimentation est une voie pratiquement indispensable. Elle est à associer à une compétence théorique du domaine en question.

Lorsque l'on passe au réacteur, on doit examiner les conditions dans lesquelles se produit la compétition entre chaleur produite et chaleur dissipée. Ceci nécessite une bonne compréhension des lois qui régissent les phénomènes thermiques pour définir les conditions de l'emballement thermique.

L'expertise des problèmes industriels réunit les éléments précédents et y introduit les paramètres spécifiques au système étudié. Différents calorimètres peuvent être alors mis en œuvre pour fournir des résultats de mesures qui vont permettre de quantifier le phénomène réactionnel.

Les effets d'échelle doivent être absolument pris en compte dans l'interprétation des valeurs précédentes. Pratiquement, ceci est réalisé en utilisant des logiciels d'extrapolation dans lesquels sont introduits d'une part les caractéristiques fondamentales des systèmes réactionnels et d'autre part la configuration de l'installation industrielle.

Ces études sont bien sûr réalisées dans le but de parfaire les dispositifs de prévention et de protection des réacteurs. Le dimensionnement des systèmes de décharge est, de ce point de vue, un élément important à prendre en compte.

Les évolutions actuelles de mise en œuvre des réactions chimiques s'orientent vers des dispositifs de production continue et de taille relativement restreintes. Ces techniques sont maintenant reconnues sous le terme générique « d'intensification des procédés ».

Il ne faut toutefois pas perdre de vue que dans l'industrie chimique l'emballement de réaction, examiné dans ce document, n'est que l'un des risques potentiellement présents. Il faut bien sûr aussi, en fonction des besoins, prévenir tous les autres risques accidentels : incendie, dispersion de produits toxiques, explosions de gaz, explosion de poussières ...

11. REFERENCES

- [1] Directive n° 96/82/CE du 9 décembre 1996 concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses.
- [2] Directive 97/23/CE du 29 mai 1997, relative au rapprochement des législations des Etats membres concernant les équipements sous pression.
- [3] Directive 98/24/CE du 7 avril 1998, concernant la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail.
- [4] C.Joly, Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs (DRA-35),Ω-9, Etude de dangers d'une installation classée, INERIS, 2005, 125p. (disponible prochainement sur <http://www.ineris.fr>)
- [5] E.Bernuchon, Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs (DRA-35),Ω-7,Outils d'analyse des risques générés par une installation industrielle, INERIS, 2003, 78p. (disponible sur <http://www.ineris.fr>)
- [6] Gygax, R., *Publications de la Commission des experts pour la sécurité dans l'industrie chimique en Suisse, cahier N° 8, 2^{ème} édition, 1989*, INRS, Cahiers de notes documentaires n° 144 et 145 (1991), 371-405 et 637-661
- [7] Gustin, J.L., How the study of accident case history can prevent runaway reaction accidents from recurring , Trans IchemE, vol. 80, part B, 16-24, january 2002.
- [8] Bickerton, J., Safety in procedures, Loss Prevention Bulletin 157.
- [9] Giovannini, ., Clemente C., Claret J.L., 8^{ème} Congrès de Génie des Procédés, Nancy 17-19 Octobre 2001.
- [10] Giovannini, B., Etude bibliographique relative au développement de réactions chimiques non contrôlées dans l'industrie, document d'étude Ineris (juin 2000).
- [11] Gygax, R., Publications de la Commission des experts pour la sécurité dans l'industrie chimique en Suisse, cahier N° 8, 2^{ème} édition, 1989, INRS, Cahiers de notes documentaires n° 144 et 145 (1991), 371-405 et 637-661.
- [12] Laurent, A., Sécurité des Procédés Chimique, Connaissances de base et méthodes d'analyse de risques, Editions TEC & DOC, 30th May 2003.
- [13] Demissy, M., Carson, D., Le Pôle d'évaluation de la sécurité des procédés chimiques de l'Ineris. Elément de base pour l'analyse des risques. 9^{ème} Congrès de Génie des Procédés, Saint Nazaire, 9-11 septembre 2003.
- [14] Vince, A.S., Etat de l'art des méthodes expérimentales de l'analyse de risque d'emballlement thermique, document d'étude Ineris, juin 2000.
- [15] Carson, D., Mise en place du Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques, document d'étude Ineris, juillet 2002.
- [16] J. ETCHELLS and J. WILDAY, Workbook for chemical reactor relief system sizing ; Contract Research Report 136/1998 ; HSE Books.
- [17] Demissy, M., Etude bibliographique des dispositifs de décharge des réacteurs chimiques, document d'étude Ineris, mai 2003.

[18] KLETZ,T., Plant Design for Safety - A User Friendly Approach, Taylor & Frandis, 1991, ISBN 1-56032-068-0

[19] ETCHELLS, J.C., Process Intensification Safety Pros ans Cons, Process Safety and Environmental Protection, 83 (B2), march 2005, pp 85-89.