

THESE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

Ecole doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique & Procédés
Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

par Wassila BENAÏSSA

DEVELOPPEMENT D'UNE METHODOLOGIE POUR LA CONDUITE EN SECURITE D'UN REACTEUR CONTINU INTENSIFIE

Soutenue le 7 Décembre 2006 devant le jury composé de :

Mr.	Gilbert CASAMATTA	Président du jury
Mr.	André LAURENT	Rapporteur
Mr.	Francis STOESSEL	Rapporteur
Mme.	Nadine GABAS	Directeur de thèse
Mr.	Michel CABASSUD	Directeur de thèse
Mr.	Douglas CARSON	Membre du jury
Mr.	Michel DEMISSY	Membre invité
Mr.	Gilles VACHER	Membre invité

Remerciements

Après ces trois années passées au Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse, je me rends compte à quel point ma thèse a été un défi personnel mais surtout une aventure humaine incroyablement riche en rencontre et en partage. Il me faudrait bien des pages pour exprimer toute la gratitude que j'éprouve en repensant à ceux qui ont croisé ma route, ceux qui m'ont encouragée, ceux qui m'ont réconfortée mais aussi ceux qui ont partagé les moments de bonheur et l'aboutissement d'un travail dans lequel j'ai mis tant d'énergie et tant de coeur.

Mes pensées vont tout d'abord à mes deux directeurs de thèse, Nadine GABAS et Michel CABASSUD. Je profite de ces quelques lignes pour vous dire à quel point je vous suis reconnaissante de la confiance et de l'attention que vous m'avez accordée. Malgré les embûches, les péripéties et les doutes, vous n'avez cessé d'être confiants sur l'issue de ce travail et vous m'avez accompagnée et soutenue jusqu'au bout. Complémentaires autant au niveau du caractère que de vos compétences scientifiques, vous avez formé un « couple » d'encadrant idéal. D'ailleurs, comme j'aime à le dire en souriant, vous êtes un peu finalement, comme mes parents de la Recherche. J'ai ainsi beaucoup de respect et d'affection pour vous.

Un grand merci également à mes encadrants de l'INERIS : Michel DEMISSY qui a gardé un œil attentif et bienveillant sur le projet et Douglas CARSON qui malgré la distance a suivi de près mon travail et l'a enrichi de son regard expérimenté. Merci pour votre extrême gentillesse et votre soutien.

Je tiens ensuite à remercier chaleureusement mes deux rapporteurs André LAURENT et Francis STOESEL : je n'aurais pu rêver mieux pour lire et critiquer mon travail. Leurs productions scientifiques ont en effet constitué la base de mes travaux de recherche. J'ai eu l'immense privilège de rencontrer ces deux figures emblématiques à des moments clés de mon doctorat : vous Mr STOESEL, en début de thèse, vous m'avez conforté et encouragé dans nos orientations de recherche ; vous Mr LAURENT, en fin de thèse, vous m'avez rassuré sur la portée scientifique de nos résultats. Vous m'avez tous deux impressionnés tant par vos qualités scientifiques que par vos qualités humaines.

J'associe également à ces remerciements Mr Gilles VACHER qui par sa présence et ses remarques est venu enrichir ma soutenance.

Merci à Mr Gilbert CASAMATTA de m'avoir fait l'honneur et l'immense plaisir de présider mon jury de thèse.

Cette thèse n'aurait pas pu aboutir sans le concours du personnel technique du laboratoire. Je les remercie tous pour leur aide et leur savoir-faire indispensable. Comment aurais-je pu dompter l'OPR sans vous ? Jean-Louis pour boucher les fuites et les petits soucis, Lahcen pour connecter les kilomètres de fils électriques et Marc en super connaisseur de la bête. Merci pour votre disponibilité, votre enthousiasme et votre bonne humeur.

Un petit mot également pour toutes les personnes de l'équipe dont j'ai fait partie pendant trois ans : ils ont été des collègues aux conseils avisés : Christophe GOURDON, Jean-Stéphane CONDORET, Séverine CAMY, Yolande PERESLUCHESE, Laurent PRAT, Patrick COGNET, Richard GUILLET, Jean-Paul CANSELIER...

Parmi eux, je remercie particulièrement Sébastien ELGUE pour la partie simulation. Tes qualités et ta rigueur font de toi un collaborateur précieux.

Je n'oublie pas non plus l'accueil chaleureux qui m'a été faite au Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques de Verneuil-en-Halatte. J'ai pu y découvrir l'énergie débordante de Dominique et son expérience irremplaçable, la gentillesse et la vitalité d'Armelle et la fraîcheur d'Audrey.

La vie de doctorante n'aurait pas été la même sans...les autres doctorants ! Ah, la cafet', les parties de tarots, l'échange des dernières nouvelles et des états d'âmes dans les couloirs... merci à tous d'avoir été là : Antonin, Grégory, Norbert, Patricia, Carlos, Sofiane, Chabane et tous les autres...

Mais l'endroit dans lequel j'ai passé le plus de temps pendant ces trois ans est mon bureau. J'ai eu la chance d'y être très bien entourée. Il y a tout d'abord eu ceux qui m'ont accueillie : Léna, Katia et Wendell, Sébastien. Puis celles que j'ai vu arriver : Mouna, Rachel, Nathalie et Fahima. Tant de personnalités différentes mais plus adorables les unes que les autres.

Un souvenir sympathique de la thèse restera sans aucun doute l'année passée au côté des membres de l'Alambic avec entre autres, l'organisation des soirées, des événements scientifiques et du désormais fameux « Espace Jeunes » du congrès SFGP.

Parmi les doctorants, mes pensées se tournent plus particulièrement vers Flavie et Mallorie, des amies fidèles et chères.

Mais aussi vers Mathias, qui fut un compagnon de route précieux.

Et puis il y a ceux qui m'ont accompagnée en dehors du laboratoire...

Merci à Gospel Harmony Choir de m'avoir ouvert ses portes.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à l'administration et aux résidents du « Foyer de Jeunes Travailleurs Espérance ». Vous avez été les premiers témoins de mon investissement quotidien dans la thèse mais surtout des longues heures passées dans la salle bleue jusqu'à la finalisation du manuscrit. Merci pour vos encouragements, votre soutien et tant d'autres moments inoubliables.

Un merci infini à Stéphane pour son aide inestimable durant les derniers mois de thèse.

Enfin, je tiens à m'adresser à ceux que je ne remercierai jamais assez d'être simplement présents à mes côtés :

A mes parents, pour leurs encouragements et leur amour,

A mes sœurs, que j'affectionne tant et dont je suis fière,

A Laurence, pour ses conseils et ses attentions,

A Luc, dans l'attente de son doctorat,

A Alya, ma nièce adorée,

A ma famille de France et d'Algérie, de tout coeur.

Pour finir, une pensée pour l'école du Ramier et ceux qui l'ont connue avec moi ... elle n'existe plus mais elle est un peu dans chacune des lignes de ce manuscrit.

.

RESUME

Une alternative à l'utilisation des réacteurs discontinus et semi-continus commence à se dessiner du fait de l'évolution récente des mini/micro technologies. L'idée consiste à transposer les réactions dans des réacteurs de type piston continu avec une intensification du procédé de synthèse chimique, rendue possible par une meilleure maîtrise des échanges thermiques. En effet, les réacteurs discontinus, même s'ils offrent les caractéristiques de flexibilité et de polyvalence requises dans le domaine de la chimie fine et pharmaceutique, présentent un certain nombre de limitations technologiques : en particulier, les mauvaises conditions d'évacuation de la chaleur dégagée par les réactions chimiques pose un grave problème de sécurité. La transposition des réacteurs discontinus vers des réacteurs continus intensifiés présente donc un intérêt majeur dans le cas de réactions susceptibles de provoquer un emballement thermique.

L'objectif de la thèse est de développer une méthodologie d'étude de sécurité pour la mise en oeuvre et la conduite d'une réaction exothermique dans un réacteur continu intensifié. Cette méthodologie est construite en s'appuyant sur un cas concret : la transposition de l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol dans un nouveau concept de « réacteur/échangeur ». La première phase de l'étude passe par l'acquisition de données calorimétriques de base permettant de caractériser la dangerosité des composés et de la réaction et inclut la validation d'un modèle cinétique global. La deuxième étape consiste en l'établissement de conditions opératoires permettant un fonctionnement sûr du réacteur en marche normale à l'aide d'un modèle de simulation dynamique prenant en compte les spécificités géométriques de l'appareil. Une série d'expériences, réalisées en eau puis en mettant en oeuvre la réaction d'étude permet de valider le simulateur. La dernière partie de la réflexion est consacrée à l'étude du fonctionnement du réacteur en marche dégradée. Fondée sur une connaissance précise des caractéristiques technologiques du pilote et de l'instrumentation associée, l'application de la méthode d'analyse des risques HAZOP permet tout d'abord de mettre en évidence des dérives de fonctionnement pouvant conduire à des situations dangereuses. Parmi les scénarios accidentels, l'arrêt de circulation des fluides réactionnels et utilité au sein de l'appareil est dans un premier temps retenu. Par analogie avec la démarche appliquée en réacteurs discontinus, les élévations de température des deux fluides le long de l'appareil ainsi que les temps d'accès à la vitesse maximale de la réaction de décomposition (TMR) sont déterminés en considérant différentes hypothèses sur l'inertie thermique du réacteur. La comparaison avec des temps caractéristiques liés au transfert thermique au travers des différents éléments de la structure permet de conclure à un comportement intrinsèquement plus sûr de l'appareil en cas d'emballement thermique. Une autre approche consiste à utiliser le simulateur pour prédire le comportement dynamique du réacteur en cas de dérive. Son évolution en mode adiabatique pour la réaction d'estérification donne des résultats similaires à ceux obtenus analytiquement. Puis, moyennant des adaptations du modèle, le programme est employé pour reproduire les résultats d'une expérience au cours de laquelle le fluide utilité a été stoppé lors de la mise en oeuvre de la réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium. En ajustant la valeur des coefficients d'échange thermique, les résultats expérimentaux et de simulation donnent des allures similaires. Divers cas sont simulés qui correspondent aux différents modes possibles de transmission de la chaleur (conduction, convection naturelle ou un couplage des deux).

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1	
ETAT DE L'ART : SECURITE ET INTENSIFICATION DES PROCEDES	5
1.1 SECURITE	5
<i>1.1.1 INTRODUCTION A LA « SCIENCE » DE LA SECURITE.....</i>	<i>5</i>
<i>1.1.2 LE PHENOMENE D'EMBALLEMENT THERMIQUE</i>	<i>6</i>
1.1.2.1 Scénario d'emballlement thermique.....	7
1.1.2.2 Réaction de synthèse	8
1.1.2.3 Réaction de décomposition	8
1.1.2.4 Classification de la criticité des scénarios	9
<i>1.1.3 METHODES EXPERIMENTALES POUR L'EVALUATION DU RISQUE D'EMBALLEMENT THERMIQUE.....</i>	<i>10</i>
1.1.3.1 Mesures en progression de température par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	11
1.1.3.2 Calorimétrie isotherme de Calvet.....	12
1.1.3.3 Mesures adiabatiques ou pseudo-adiabatiques	13
1.1.3.4 Mesures isopériboliques et calorimétrie réactionnelle	15
<i>1.1.4 METHODOLOGIES D'ANALYSE DES RISQUES.....</i>	<i>19</i>
1.1.4.1 Analyse préliminaire des risques (APR)	20
1.1.4.2 La méthode HAZOP.....	22
<i>1.1.5 DES REACTEURS BATCH A DES PROCEDES INTRINSEQUEMENT PLUS SURS.....</i>	<i>27</i>
1.1.5.1 Réacteur batch.....	27
1.1.5.2 Développement de procédés intrinsèquement plus sûrs	28
1.2 INTENSIFICATION DES PROCEDES	35
<i>1.2.1 INTRODUCTION A L'INTENSIFICATION.....</i>	<i>35</i>
<i>1.2.2 LES EXEMPLES INCONTORNABLES DE L'INTENSIFICATION.....</i>	<i>36</i>
<i>1.2.3 LE CAS DES REACTEURS CONTINUS ET INTENSIFIES.....</i>	<i>38</i>
1.2.3.1 Intensification thermique.....	38
1.2.3.2 Ecoulement et mélange	39
1.2.3.3 Exemples de réacteurs continus/intensifiés	39
<i>1.2.4 AVANTAGES ET BARRIERES DE L'INTENSIFICATION : LES ENJEUX DE LA SECURITE</i>	<i>45</i>
1.2.4.1 Avantages de l'intensification	45
1.2.4.2 Limites et points faibles de l'intensification des procédés	46
1.3 CONCLUSION.....	48

CHAPITRE 2

ETUDE DE L'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE

PAR LE 2-BUTANOL 51

2.1 CHOIX D'UNE REACTION D'ETUDE 51

2.1.1 SYNTHÈSE D'UN IMIDO-ESTER.....52

2.1.1.1 Réaction..... 52

2.1.1.2 Procédé..... 52

2.1.1.3 Aspects sécurité..... 53

2.1.1.4 Transposition batch - continu/intensifié 53

2.1.2 HYDROGENATION DE COMPOSES AROMATIQUES NITRÉS.....53

2.1.2.1 Réaction..... 53

2.1.2.2 Procédé..... 54

2.1.2.3 Aspects sécurité..... 54

2.1.2.4 Transposition batch - continu/intensifié 55

2.1.3 REACTION D'ESCHWEILER CLARK.....56

2.1.3.1 Réaction..... 56

2.1.3.2 Procédé..... 56

2.1.3.3 Aspects sécurité..... 56

2.1.3.4 Transposition batch-continu/intensifié 57

2.1.4 AMINATION D'UN COMPOSE AROMATIQUE CHLORE.....57

2.1.4.1 Réaction..... 57

2.1.4.2 Procédé..... 57

2.1.4.3 Aspects sécurité..... 57

Transposition batch-continu/intensifié 58

2.1.5 EPOXIDATION AVEC PERACIDES.....58

2.1.5.1 Réaction..... 58

2.1.5.2 Procédé..... 58

2.1.5.3 Aspects sécurité..... 59

2.1.5.4 Transposition batch-continu/intensifié 60

2.1.6 REACTION DE NITRATION EN PRESENCE D'ACIDE.....60

2.1.6.1 Réaction..... 60

2.1.6.2 Procédé..... 60

2.1.6.3 Aspect sécurité 60

2.1.6.4 Transposition batch-continu/intensifié 61

2.1.7 ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL.....61

2.1.7.1 Réaction..... 61

2.1.7.2 Procédé..... 61

2.1.7.3 Aspects sécurité..... 61

2.1.7.4 Conclusion..... 62

2.1.8 REACTION D'OXYDATION ENTRE LE THIOSULFATE ET L'EAU OXYGENEE.....62

2.1.8.1 Réaction..... 62

2.1.8.2 Procédé..... 62

2.1.8.3 Aspects sécurité..... 62

2.1.8.4 Conclusion..... 62

2.1.9 CONCLUSION.....63

2.2 ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL 64

2.2.1 GENERALITES.....64

2.2.2 MODELE CINETIQUE.....64

2.2.2.1 Réaction non catalysée 64

2.2.2.2	Réaction catalysée	65
2.2.2.3	Caractéristiques thermiques	66
2.2.3	<i>DOSAGE</i>	66
2.3	ANALYSE PRELIMINAIRE DES DANGERS LIES AUX SUBSTANCES MISES EN ŒUVRE.....	66
2.3.1	<i>FICHES DE SECURITE</i>	66
2.3.2	<i>STABILITE THERMIQUE DES PRODUITS PURS</i>	57
2.3.2.1	Protocole expérimental.....	67
2.3.2.2	Résultats et interprétations	67
2.3.3	<i>ENTHALPIE DE MELANGE</i>	71
2.3.3.1	Protocole expérimental.....	71
2.3.3.2	Résultats et interprétations	71
2.4	ANALYSE PRELIMINAIRE DES DANGERS LIES A LA REACTION	73
2.4.1	<i>STABILITE THERMIQUE DU MELANGE REACTIONNEL</i>	73
2.4.1.1	Stabilité du mélange à température ambiante.....	73
2.4.1.2	Comportement thermique du mélange réactionnel.....	75
2.4.2	<i>ETUDE DU RISQUE DE DECOMPOSITION DU MILIEU REACTIONNEL</i>	76
2.4.2.1	Mélange réactionnel final.....	76
2.4.2.2	Etude du risque de décomposition en RSST	77
2.4.3	<i>PROGRAMME DE SIMULATION POUR LA VALIDATION DU MODELE CINETIQUE EN MODE SEMI CONTINU</i>	78
2.4.3.1	Modélisation d'un procédé semi continu	78
2.4.3.2	Modèle mathématique	79
2.4.3.3	Première validation du programme	80
2.4.4	<i>ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE ET CINETIQUE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION</i>	81
2.4.4.1	Protocole expérimental.....	81
2.4.4.2	Protocole opératoire	83
2.4.4.3	Exploitation des résultats.....	83
2.4.4.4	Enthalpie de réaction.....	84
2.4.4.5	Etude cinétique.....	85
2.5	ETUDE DE SECURITE EN MODE DISCONTINU.....	86
2.5.1	<i>REACTION DE DECOMPOSITION</i>	86
2.5.2	<i>FONCTIONNEMENT EN MODE DISCONTINU</i>	87
2.5.2.1	Accroissement adiabatique de température (ΔT_{ad}).....	87
2.5.2.2	Temps d'accès à la vitesse maximale de la réaction en régime adiabatique (<i>TMR</i>).....	88
2.5.3	<i>DETERMINATION DE CONDUITE EN SECURITE EN MODE SEMI-DISCONTINU</i>	89
2.5.3.1	Objectif et conditions opératoires.....	89
2.5.3.2	Flux thermique	90
2.5.3.3	Accroissement adiabatique de température	92
2.5.3.4	Cas d'un réacteur semi discontinu industriel.....	93
2.5.3.5	Conclusion.....	95
2.6	CONCLUSION.....	95

CHAPITRE 3

TRANSPOSITION D'UNE REACTION EXOTHERMIQUE DANS UN REACTEUR CONTINU INTENSIFIE : APPLICATION AU « REACTEUR/ECHANGEUR » OPEN PLATE REACTOR 97

3.1 PRESENTATION DE L'OPEN PLATE REACTOR 98

3.1.1 STRUCTURE GENERALE..... 98

3.1.2 STRUCTURE INTERNE..... 99

3.1.2.1 Structure de l'OPR : une succession de plaques..... 99

3.1.2.2 Description de la ligne réactionnelle 100

3.1.2.3 Configuration thermique 102

3.1.3 AUTRES CARACTERISTIQUES TECHNOLOGIQUES..... 103

3.1.3.1 Intensification des échanges thermiques 103

3.1.3.2 Ecoulement piston 103

3.1.3.3 Temps de séjour 104

3.1.3.4 Dynamique 104

3.2 MISE EN PLACE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL..... 104

3.2.1 LIGNE DE CIRCULATION DU FLUIDE PROCEDE..... 105

3.2.2 LIGNE DE CIRCULATION DU FLUIDE UTILITE 107

3.2.2.1 Circuit utilité : boucle thermique..... 107

3.2.2.2 Circuit de chauffe 107

3.2.2.3 Circuit de refroidissement 107

3.2.3 MESURES ET REGULATIONS..... 107

3.2.3.1 Capteurs..... 107

3.2.3.2 Régulation de la température d'entrée du fluide utilité 108

3.2.3.3 Dispositifs de mesure sur le corps de l'OPR 108

3.2.4 DISPOSITIFS DE SECURITE..... 109

3.3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL..... 109

3.3.1 PHASE PREPARATOIRE 110

3.3.1.1 Préparation des bacs de stockage des réactifs 110

3.3.1.2 Mesures de sécurité sur le bac de stockage des produits de réaction..... 110

3.3.2 PHASE DE DEMARRAGE..... 110

3.3.2.1 Circuit utilité 110

3.3.2.2 Circuit procédé..... 111

3.3.3 PHASE D'ARRET..... 111

3.4 MISE EN OEUVRE DE LA METHODE HAZOP 111

3.4.1 PHASE PREPARATOIRE 111

3.4.2 SESSION DE TRAVAIL ET MISE EN OEUVRE DE LA METHODE HAZOP 111

3.4.3 RESULTATS DE LA SEANCE DE TRAVAIL..... 112

3.4.4 ANALYSE ET COMMENTAIRES DES RESULTATS..... 126

3.4.4.1 Bacs de stockage eau n°1 et n°2 [Tableau 3.5]..... 126

3.4.4.2 Bac de stockage extérieur n°1 (anhydride propionique) [Tableau 3.6] 126

3.4.4.3 Bac de stockage extérieur n°2 (2-butanol/acide sulfurique) [Tableau 3.7] 126

3.4.4.4 Ligne d'alimentation de l'anhydride propionique 127

3.4.4.5 Ligne d'alimentation du 2-butanol [Tableau 3.10]..... 127

3.4.4.6 « Réacteur/échangeur » OPR [Tableau 3.11] 128

3.4.4.7 Boucle du fluide caloporteur 128

3.4.4.8 Conclusion..... 128

3.5 OUTIL DE SIMULATION DYNAMIQUE DU REACTEUR OPR	129
3.5.1 GENERALITES	129
3.5.2 REPRESENTATION DE LA GEOMETRIE DU REACTEUR	129
3.5.3 REPRESENTATION DES ECOULEMENTS.....	130
3.5.4 MODELISATION	132
3.5.4.1 Modélisation de la chambre réactionnelle.....	132
3.5.4.2 Modélisation des échanges thermiques	133
3.5.4.3 Modélisation de la réaction	134
3.5.4.4 Autres modèles.....	134
3.5.4.5 Résolution du modèle.....	135
3.5.5 UTILISATION DU PROGRAMME DE SIMULATION.....	135
3.5.5.1 Structure générale du programme	135
3.5.5.2 Gestion des résultats.....	136
3.6 CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES POUR LA MISE EN OEUVRE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION.....	137
3.6.1 CONTRAINTES OPERATOIRES	137
3.6.1.1 Température opératoire	137
3.6.1.2 Ecoulements et débits.....	138
3.6.1.3 Catalyseur.....	138
3.6.2 RESULTATS DE SIMULATION.....	138
3.7 MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE : EXPERIENCE EN EAU	141
3.7.1 MISE EN OEUVRE DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	141
3.7.2 ESTIMATION DU COEFFICIENT D'ECHANGE THERMIQUE.....	144
3.8 MISE EN OEUVRE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL.....	145
3.9 MISE EN OEUVRE DE LA REACTION D'OXYDATION DU THIOSULFATE DE SODIUM	147
3.10 CONCLUSION.....	148

CHAPITRE 4

EVALUATION DU CARACTERE INTRINSEQUEMENT PLUS SÛR DE L'OPR.. 149

4.1 INERTIE THERMIQUE ET ELEVATION DE TEMPERATURE ADIABATIQUE DANS L'OPR..... 150

4.1.1 *MODELISATION DE LA LIGNE REACTIONNELLE APRES DERIVE..... 150*

4.1.2 *ENVIRONNEMENT THERMIQUE DU MILIEU REACTIONNEL 153*

4.1.2.1 Environnement thermique des bacs de réaction situés à l'intérieur d'un bloc..... 153

4.1.2.2 Evaluation des masses 154

4.1.3 *CALCUL DES ACCROISSEMENTS DE TEMPERATURE EN CAS DE DERIVE 156*

4.1.3.1 Elévation de température adiabatique 156

4.1.3.2 Prise en compte de l'inertie du « réacteur/échangeur » OPR 158

4.1.4 *TEMPS CARACTERISTIQUES..... 159*

4.1.4.1 Temps caractéristiques liés à la réaction principale 159

4.1.4.2 Temps caractéristiques liés aux transferts thermiques dans l'appareil 161

4.1.4.3 Temps caractéristiques liés à la réaction de décomposition 165

4.2 COMPORTEMENT DYNAMIQUE DE L'OPR EN CAS DE DERIVE DE FONCTIONNEMENT : UTILISATION DU PROGRAMME DE SIMULATION SPECIFIQUE DE L'OPR..... 167

4.2.1 *RAPPELS SUR LE PROGRAMME DE SIMULATION DPT 167*

4.2.1.1 Modélisation dynamique 167

4.2.1.2 Gestion des événements 168

4.2.1.3 Modèle thermique 168

4.2.2 *CONSEQUENCE D'UNE DERIVE DE FONCTIONNEMENT SUR LA MODELISATION..... 171*

4.2.2.1 Conduction pure 172

4.2.2.2 Convection naturelle 172

4.2.2.3 Compromis : Convection naturelle / Conduction 173

4.2.3 *APPLICATION A LA REACTION D'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL..... 173*

4.2.4 *APPLICATION A LA REACTION DU THIOSULFATE 175*

4.2.4.1 Expérience avec dérive de fonctionnement 175

4.2.4.2 Fonctionnement normal avant dérive (*Phase 1*)..... 176

4.2.4.3 Fonctionnement dégradé après dérive 177

4.2.4.4 Ordre de grandeur du coefficient h_{jc} après dérive..... 179

4.3 CONCLUSION..... 180

CONCLUSION GENERALE.....181

BIBLIOGRAPHIE.....185

NOMENCLATURE.....195

ANNEXE 1.....199

ANNEXE 2.....205

ANNEXE 3.....207

ANNEXE 4.....215

ANNEXE 5.....219

ANNEXE 6.....223

INTRODUCTION

Alors que l'industrie chimique constitue un des piliers incontestables de l'économie mondiale, elle doit faire face depuis quelques années à une image peu flatteuse d'industrie dangereuse et polluante. Les accidents comme ceux survenus à Bhopal, Seveso et Flixborough ont démontré à quel point les incidents causés par ce type d'industrie pouvaient être impressionnants et destructeurs. En France, c'est l'accident de l'usine AZF Grande-Paroisse de Toulouse du 21 septembre 2001 et ses conséquences dramatiques qui ont relancé le débat sur la sécurité industrielle et sur les priorités à définir, tant au niveau de l'Etat et des industriels que du grand public. Face à ces événements, il est apparu nécessaire de se reposer la question du risque chimique en remettant en cause les pratiques industrielles et en identifiant de nouveaux enjeux technologiques.

De nombreux accidents industriels ont été provoqués par des réactions dont la mise en oeuvre n'a pas été contrôlée : emballement thermique, réaction secondaire non contrôlée... Les conséquences de tels accidents sont souvent importantes dans la mesure où une réaction chimique non désirée ou non contrôlée est susceptible, suivant les réactifs mis en oeuvre, de donner matière à la fois à une explosion et à l'émission de produits toxiques ou inflammables dans l'environnement. Parmi les causes identifiées relatives au développement de réactions non contrôlées dans l'industrie, les raisons principales sont imputables à un défaut de conception ou de fonctionnement des installations et des procédés de fabrication.

L'outil principal pour la mise en oeuvre de synthèses chimiques dans le domaine de la chimie fine ou pharmaceutique reste aujourd'hui encore le réacteur discontinu. Les études menées depuis une quinzaine d'années ont conduit à l'élaboration de méthodologies permettant la mise au point de modes opératoires adaptés aux contraintes fonctionnelles et de sécurité de ces appareils. Toutefois, ces réacteurs, même s'ils offrent les caractéristiques de flexibilité et de polyvalence requises, présentent un certain nombre de limitations technologiques. En particulier, les mauvaises conditions d'évacuation de la chaleur dégagée par les réactions chimiques posent un grave problème de sécurité. Cela conduit à une pratique industrielle qui consiste d'une part à diluer les réactifs dans de grandes quantités de solvant, difficilement recyclables et conduisant à des rejets importants, et d'autre part à couler les réactifs lentement au cours du temps, ce qui pose généralement des problèmes quant à la sélectivité des réactions et entraîne donc la mise en oeuvre de phases ultérieures de purification.

Une alternative à l'utilisation de ces réacteurs discontinus, commence à se dessiner du fait de l'évolution récente des mini/micro technologies. L'idée consiste à transposer les réactions dans des réacteurs de type piston continu avec une intensification du procédé de synthèse chimique. Le premier intérêt provient d'une meilleure maîtrise des échanges thermiques, qui permet d'une part de concentrer les réactifs et donc de limiter les quantités de solvant à traiter, et d'autre part de mettre les réactifs en contact de façon optimale de façon à obtenir un meilleur rendement et une plus grande sélectivité. De plus, ce type de production permet la fabrication en ligne des produits de la réaction, ce qui limite le stockage et évite l'utilisation de capacités de grands volumes. Quelques appareils répondant à ces

caractéristiques ont vu le jour. Du fait de leur caractère innovant, la mise en service de ces réacteurs nécessite le développement d'outils spécifiques dans les domaines du contrôle, de la simulation, mais également de la sécurité. En effet, même si ces nouvelles technologies sont, de par leur conception, intrinsèquement plus sûres, il n'existe pas de méthode pour évaluer cette propriété.

L'objectif de ce travail est de développer une méthodologie d'étude de sécurité pour la mise en oeuvre et la conduite d'une réaction exothermique susceptible de provoquer un emballement thermique dans un réacteur de type continu intensifié. La démarche s'articule autour de trois points clés : la caractérisation de la réaction chimique, la transposition de cette synthèse dans un réacteur continu intensifié et l'étude du fonctionnement du réacteur en mode dégradé.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique centrée sur la sécurité de la réaction chimique et l'intensification des procédés. Nous présentons, dans un premier temps, quelques rappels sur les grandeurs caractéristiques du scénario d'emballement thermique ainsi que sur les méthodes calorimétriques expérimentales permettant d'évaluer le risque thermique. Nous détaillons ensuite deux méthodes d'analyse des risques largement répandues dans la pratique industrielle : l'analyse préliminaire des risques (APR) et la méthode HAZOP. Puis, le concept récent de sécurité intrinsèque est présenté dans ses grandes lignes. La dernière partie du chapitre s'intéresse à l'intensification des procédés à travers différents exemples.

Le deuxième chapitre concerne tout d'abord la sélection d'une réaction « pertinente » pour atteindre notre objectif parmi une liste de réactions chimiques tirées de la littérature. Notre choix s'est porté sur l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol. Nous présentons ensuite les résultats des diverses analyses calorimétriques permettant de caractériser la stabilité thermique des produits et la cinétique de cette réaction. Un programme de simulation du comportement dynamique de la réaction d'estérification dans un procédé discontinu / semi-continu est ensuite établi à partir de la résolution des bilans matière / énergie et en utilisant le modèle cinétique issu de la littérature. Une étude thermique de cette réaction est ensuite réalisée dans un calorimètre réactionnel de type RC1. Les résultats obtenus sont comparés aux prévisions du simulateur. La dernière partie du chapitre est consacrée à la détermination théorique des conditions opératoires (température du milieu réactionnel et temps de coulée) de mise en oeuvre en sécurité de la réaction dans un réacteur semi-continu.

Le troisième chapitre traite de la transposition de la synthèse étudiée dans un réacteur/échangeur à plaques continu de type OPR (Open Plate Reactor). Après une description détaillée des caractéristiques technologiques de l'appareil et de l'instrumentation associée ainsi que du protocole expérimental suivi pour réaliser les expériences, une analyse des risques menée à l'aide de la méthode HAZOP est exposée et commentée. Puis, nous présentons les hypothèses de base et la structure du programme de simulation de l'OPR, permettant notamment de choisir les conditions opératoires des essais en intégrant différentes contraintes. Les résultats des expériences réalisées tout d'abord en eau puis en mettant en oeuvre la réaction d'estérification, sont décrits, discutés et comparés aux prédictions du simulateur dans un but de validation de ce dernier. En outre, nous présentons un essai réalisé dans l'OPR avec la réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium beaucoup plus rapide et exothermique que la réaction d'étude.

Le quatrième chapitre est lui consacré à l'évaluation du caractère intrinsèquement plus sûr de l'OPR par rapport au réacteur batch / semi-batch. Pour cela, nous considérons le fonctionnement de l'OPR non plus en marche normale, comme dans les chapitres précédents, mais en marche dégradée. Un scénario accidentel retenu, mis en évidence dans l'analyse HAZOP, considère l'arrêt simultané de

circulation du fluide caloporteur et du fluide réactionnel. Les élévations de température des deux fluides le long de l'appareil ainsi que les temps d'accès à la vitesse maximale de la réaction de décomposition (TMR) sont déterminés en considérant différentes hypothèses concernant l'inertie thermique de l'OPR. En outre, des calculs de temps caractéristiques liés aux réactions de synthèse et de décomposition et aux transferts thermiques sont entrepris dans le but d'évaluer et de comparer les évolutions dynamiques des profils établis précédemment. Dans une dernière partie, le simulateur de l'OPR est utilisé, moyennant des adaptations du modèle, pour prédire le comportement dégradé du réacteur pour la réaction d'estérification ainsi que pour la réaction d'oxydation du thiosulfate, réaction d'oxydation pour laquelle une expérience en mode dégradé est réalisée. Divers cas sont simulés, correspondant aux différents modes possibles de transmission de la chaleur (conduction, convection naturelle ou un couplage des deux).

ETAT DE L'ART : SECURITE ET INTENSIFICATION DES PROCÉDES

Ce chapitre présente un état de l'art dans les domaines de la sécurité et de l'intensification des procédés.

1.1 SECURITE

1.1.1 INTRODUCTION A LA « SCIENCE DE LA SECURITE »

A partir du milieu des années 60 et jusque dans les années 80, l'industrie chimique connaît un essor remarquable. Pour répondre à une demande croissante du marché, la politique de développement a alors consisté à augmenter considérablement la taille des usines et leur capacité de production. Ce passage à plus grande échelle eut pour conséquence une augmentation rapide des risques liés à la manipulation, au stockage et au transport de matières dangereuses. On assiste en outre à des changements notables dans les techniques de fabrication : mise en place d'équipements et de technologies plus nombreux, importants et complexes, conditions opératoires de pression et de température plus sévères. Il résulte de ces transformations l'apparition de problématiques telles que le choix des matériaux de construction et le contrôle optimal d'installations devenues complexes (Lees, 2001a). Bien que toujours sensibilisée aux aspects de sécurité et ayant jusque là obtenue des résultats satisfaisants en la matière, les profonds changements opérés sur les usines modernes conduisent l'industrie chimique à réévaluer les risques posés par son activité sur le milieu extérieur et sur les hommes, et à faire évoluer les mesures de prévention. Ce développement des aspects de sécurité coïncide avec une mutation du contexte social et l'émergence de nouvelles thématiques comme l'écologie et la protection de l'environnement, inscrits aujourd'hui dans le développement durable. Cette prise de conscience du public entraîne dès cette période une moins bonne tolérance vis-à-vis de l'impact des industries sur l'homme et son environnement (rejet d'effluents, déchets, pollution sonore, etc...).

Mais c'est sans aucun doute les différentes catastrophes industrielles apparues à partir de la deuxième moitié du vingtième siècle qui ont terni l'image de la chimie en démontrant à quel point des incidents dans ce type d'industrie pouvaient être impressionnants et destructeurs. Paradoxalement, ce sont aussi ces événements dramatiques qui ont contribué au développement et à la valorisation de ce qu'on peut appeler aujourd'hui la science de la sécurité. La destruction de l'unité d'oxydation de l'usine de Flixborough (Lees, 2001b), le nuage toxique de dioxine dispersé sur la commune de Seveso (Kletz, 2001), les 4000 victimes et 200000 blessés du désastre de Bhopal (Gupta, 2005) ou encore l'explosion de l'usine AZF (Rapport IGE, 2001),...tant d'images qui restent gravées dans la mémoire de ceux qui l'ont vécu mais aussi de tous les acteurs de la sécurité qui cherchent aujourd'hui encore à tirer les leçons et éviter les erreurs du passé (Gustin, 2002 ; Kletz, 2006).

Les réglementations gouvernementales sont aussi à l'origine de dispositions relatives à la sécurité dans l'industrie. En particulier, l'épisode Seveso a incité les Etats Européens à se doter d'une politique commune en matière de prévention des risques industriels majeurs (site du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable - MEDD). Modifiée à plusieurs reprises depuis sa création en 1982, la directive en application actuellement, exige de la part des exploitants l'élaboration d'études de dangers présentés par leurs installations ainsi que la mise en œuvre d'une politique de prévention des accidents majeurs et d'un système de gestion de la sécurité.

Tous ces éléments mettent clairement en évidence la nécessité, toujours actuelle, de développer des techniques adaptées à la prévention du risque chimique et explique l'intérêt croissant de la recherche sur les problématiques de sécurité dès le début des années 80. Cela a notamment contribué à l'élaboration et l'amélioration de nombreuses méthodes et outils qui sont aujourd'hui reconnus et très utilisés dans le monde industriel. Ainsi la sécurité ne se borne-t-elle pas à l'application de mesures procédurales et réglementaires mais constitue une discipline à part entière, faisant appel à des concepts technologiques étendus et complexes. Depuis les explosions de poussière, jusqu'au dimensionnement d'événements, en passant par les risques incendie et l'étude des réactions, de nombreux ouvrages offrent un état de l'art détaillé des dernières avancées dans ce domaine (Laurent, 2003 ; Lees, 2001a ; Steinbach, 1999 ; Barton, 1997).

Dans le cadre de nos travaux, nous nous intéresserons plus particulièrement aux accidents localisés au niveau des unités de synthèse qui sont la conséquence d'une perte de contrôle de la température lors de la mise en œuvre de réactions chimiques. Ce phénomène est communément nommé « emballement thermique ». Dans une étude publiée par l'INERIS (Giovannini, 2000), portant sur près de 250 accidents relatifs à des emballements thermiques survenus dans l'industrie chimique entre 1976 et 1999, 25 % sont dus à une mauvaise connaissance de la chimie et des paramètres de sécurité du procédé et 75 % sont liés à une conception ou à un fonctionnement inadapté des installations. Toutefois, ces deux aspects sont fortement liés. En effet, une meilleure connaissance des propriétés thermique et cinétique des réactions, couplée à une bonne maîtrise des caractéristiques technologiques des installations permet d'anticiper le comportement du procédé non seulement en fonctionnement normal mais également et surtout en cas de dérive. En outre, l'utilisation de ces données dès les phases initiales d'un projet permet de concevoir des procédés plus sûrs.

Pour répondre à ces besoins, une méthodologie pour l'étude et le contrôle du risque d'emballement thermique a été formalisée, comprenant une méthode d'analyse préliminaire des risques et des outils calorimétriques spécifiques pour l'étude des produits et des réactions (Gustin, 1994).

1.1.2 LE PHENOMENE D'EMBALLEMENT THERMIQUE

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

Dix dérives de procédés ont été recensées par l'UIC (1992), mais l'emballement thermique homogène par excès de température reste à ce jour le plus connu et le plus étudié. Bien que les causes puissent être multiples, ce phénomène apparaît le plus souvent suite à une dérive du procédé de type défaillance du système de refroidissement. Nikolay Semenov fut le premier à aborder cette problématique en confrontant sur le même diagramme le flux de chaleur dégagé par une réaction chimique et le flux de chaleur échangé entre le fluide de refroidissement et le milieu réactionnel à travers la paroi du réacteur

dans lequel s'effectue cette synthèse. Depuis, ce modèle a largement été repris, complété et formalisé autour d'un diagramme qui représente l'évolution de la température du milieu réactionnel en cas de dérive (cf. Figure 1.1). Cette figure met en évidence un certain nombre de paramètres qui permettent d'évaluer la criticité des scénarios envisagés (Gygax, 1988 ; Serra, 1997 ; Eissen, 2003). Les paragraphes suivants rappellent les principes de base de cette représentation.

1.1.2.1 Scénario d'emballage thermique

On considère une réaction exothermique mise en œuvre dans un réacteur batch. La température du milieu réactionnel, constante durant la marche normale du procédé, est notée T_0 . L'arrêt total du refroidissement à un temps t_0 va engendrer une augmentation de la température du milieu jusqu'à atteindre au temps t_1 , la température maximale de la réaction de synthèse ($MTSR$). Cette élévation de température est appelée accroissement de température adiabatique ($\Delta T_{ad,r}$).

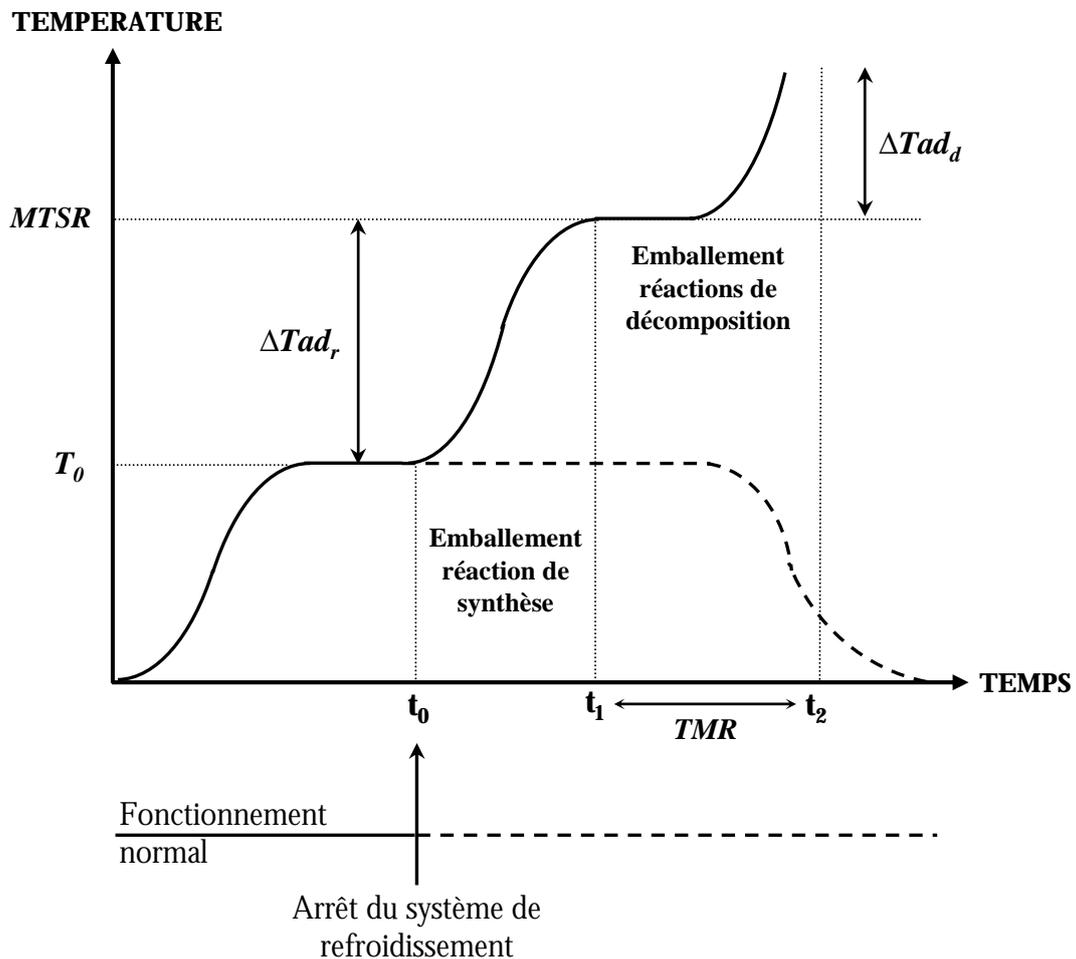


Figure 1.1. Représentation schématique d'un scénario de perte totale de refroidissement dans un réacteur fermé discontinu

Dans le cas où la température atteinte est suffisante pour initier une réaction de décomposition exothermique, l'accumulation de chaleur du milieu réactionnel peut provoquer une nouvelle et brutale montée en température ($\Delta T_{ad,d}$). La Figure 1.1 représente ces différentes étapes du scénario d'emballage thermique.

1.1.2.2 Réaction de synthèse

L'expression de l'accroissement de température adiabatique est obtenue à partir de l'écriture des bilans matière et énergie (Fogler, 2006) :

$$\Delta T_{ad,r} = \frac{-\Delta H_r(T) \cdot (1-X)}{C_{p,r}} \quad (1.1)$$

Dans le cas d'un scénario majorant, où la conversion initiale est nulle, la température maximale de la réaction de synthèse s'écrit alors (Gygax, 1988 ; Stoessel, 1993) :

$$M_{TSR} = T_0 - \frac{\Delta H_r(T)}{C_{p,r}} \quad (1.2)$$

L'estimation de ces deux paramètres constitue une étape importante dans l'identification des risques présentés par la mise en œuvre d'une réaction exothermique dans un procédé batch. Ils permettent non seulement de prévoir le déclenchement de réactions de décomposition potentiellement dangereuses mais également d'anticiper une augmentation de pression dans le cas où la température maximale de la réaction de synthèse dépasse la température d'ébullition du milieu réactionnel.

Le temps nécessaire pour atteindre l'élévation de température adiabatique ($\Delta T_{ad,r}$) après l'arrêt du refroidissement (temps écoulé entre t_0 et t_1 sur la Figure 1.1) est estimé à partir de la cinétique de la réaction de synthèse.

1.1.2.3 Réaction de décomposition

Pour des réactions de décomposition de type Arrhénius et d'ordre zéro, le temps d'accès à la vitesse maximale de réaction en régime adiabatique (time to maximum rate, TMR) s'exprime de la manière suivante (Townsend, 1980 ; Eissen, 2003) :

$$TMR_{ad} = \frac{C_{p,r} \cdot R \cdot T^2}{\dot{Q}_d \cdot E_{a,d}} \quad (1.3)$$

La valeur du TMR dépend de la puissance thermique générée par unité de masse réactionnelle et augmente exponentiellement en fonction de la température. Il caractérise la probabilité d'occurrence d'un emballement thermique : plus ce temps est long et moins le risque est élevé. Stoessel (1993) a proposé de classer la gravité et la probabilité d'un scénario selon trois niveaux de risque en tenant compte respectivement des valeurs de l'accroissement de température adiabatique et celles du temps d'accès à la vitesse maximale de réaction en régime adiabatique (cf. Tableau 1.1) :

Tableau 1.1. Qualification des niveaux de risque

RISQUE	GRAVITE	PROBABILITE
élevé	$200\text{ °C} < \Delta T_{ad,r}$	$TMR_{ad} < 8\text{ h}$
moyen	$50\text{ °C} < \Delta T_{ad,r} < 200\text{ °C}$	$24\text{ h} < TMR_{ad} < 8\text{ h}$
faible	$\Delta T_{ad,r} < 50\text{ °C}$	$24\text{ h} < TMR_{ad}$

Ainsi, dans le cas des réacteurs batch, on considère généralement que la probabilité est forte pour des temps inférieurs à 8 heures et faible pour des temps supérieurs à 24 heures (Stoessel, 1993).

1.1.2.4 Classification de la criticité des scénarios

Stoessel (1993) a proposé une classification de la criticité de cinq scénarios possibles pour des réactions présentant un risque thermique en tenant compte des niveaux de température suivants :

- La température normale de fonctionnement (T_0),
- La température maximale de la réaction de synthèse ($MTSR$),
- La température à laquelle la valeur du TMR_{ad} est de 24 heures ($T_{TMR_{ad}=24h}$),
- La température maximale tolérable pour des raisons techniques (MIT). Dans un système ouvert, cette température est simplement le point d'ébullition de la masse réactionnelle. Dans un système fermé ou sous pression, il s'agit de la température à laquelle la pression atteint la valeur maximale tolérable. Cette limite est définie en fonction de la technologie du procédé et correspond par exemple à la pression d'ouverture de la soupape de sécurité ou du disque de rupture.

La Figure 1.2 présente le classement des scénarios envisagés dans l'une des cinq classes sur une échelle allant de 1 (cas le moins critique) à 5 (cas le plus critique) (Laurent, 2003) :

- Classe 1 : En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, le point d'ébullition ne peut être atteint et la décomposition ne peut être déclenchée. Ce n'est que si la masse réactionnelle est maintenue longtemps sous condition de confinement thermique que le point d'ébullition pourrait être atteint. Le refroidissement par évaporation fonctionnerait alors comme barrière de sécurité.
- Classe 2 : En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, le point d'ébullition ne peut être atteint et la décomposition ne peut-être déclenchée. Ce n'est que si la masse réactionnelle est maintenue longtemps sous condition de confinement thermique que le point d'ébullition pourrait être atteint. Dans ce cas, le fait d'atteindre le point d'ébullition pourrait être dangereux, si la puissance d'évaporation est trop grande.
- Classe 3 : En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, le point d'ébullition sera atteint, mais la décomposition ne peut être déclenchée. Dans ce cas, la sécurité du procédé dépend de la puissance thermique de la réaction de synthèse au point d'ébullition.
- Classe 4 : En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, le point d'ébullition sera atteint et la réaction de décomposition pourrait théoriquement être déclenchée. Dans ce cas, la sécurité du procédé dépend de la puissance thermique de la réaction de synthèse et de la réaction de décomposition au point d'ébullition. Dans un système ouvert, le refroidissement par évaporation peut fonctionner comme barrière de sécurité.
- Classe 5 : En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, la réaction de décomposition sera déclenchée et le point d'ébullition sera atteint au cours de l'emballement. Il est probable que dans un tel cas le refroidissement par évaporation puisse encore servir de barrière de sécurité. C'est néanmoins le plus critique de tous les scénarios.

Les concepts et paramètres associés au scénario d'emballement thermique permettent de procéder à une évaluation du risque thermique et de mettre en place des mesures préventives adaptées selon la classe de criticité identifiée : ajustement des conditions opératoires, modifications des équipements, dimensionnement d'événements (Fisher, 1992), etc... Toutefois, cette étude ne peut être menée sans une connaissance précise des caractéristiques thermique et cinétique de la réaction de synthèse d'une part,

et de la réaction de décomposition d'autre part (Grewer, 1999). Ces données sont généralement obtenues à partir de mesures calorimétriques.

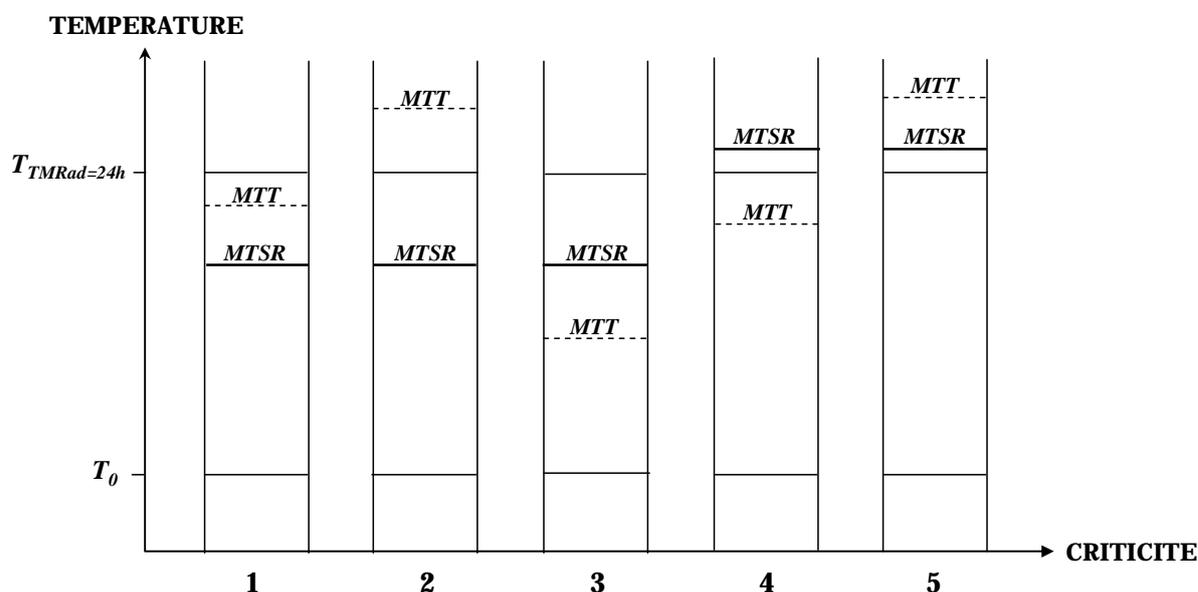


Figure 1.2. Classement de la criticité des scénarios potentiels

1.1.3 METHODES EXPERIMENTALES POUR L'EVALUATION DU RISQUE D'EMBALLEMENT THERMIQUE

Parmi les outils développés spécifiquement pour la prévention du risque chimique, la calorimétrie est sans doute l'une des techniques les plus utilisées à l'heure actuelle dans les laboratoires de sécurité des procédés. La première application dans l'industrie chimique se situe dans les années 60 et consiste en l'évaluation de vitesses de réaction (Regenass, 1997). Depuis, de nombreux utilisateurs ont contribué à l'évolution des appareils et méthodes pour une détermination plus précise et plus large de paramètres cinétiques et thermiques (Papadaki, 2006 ; Tuna, 1997 ; Stoessel, 1997 ; Duh, 1996 ; Riesen, 1985). Récemment, Schneider (2004) a proposé un système original qui combine un micro-réacteur avec un micro-calorimètre, spécialement adapté à l'étude de réactions rapides et exothermiques. Brown (1999) présente une revue détaillée de calorimètres et des méthodes d'analyse thermique associées.

On rappelle que la prévention de l'emballement nécessite :

- d'une part, la connaissance précise du comportement et de l'évolution des milieux réactionnels pour des fonctionnements normaux et dégradés,
- d'autre part, l'étude de la stabilité des milieux réactionnels aux températures obtenues lors d'un fonctionnement dégradé.

L'analyse thermique permet d'accéder à ces informations. Ce terme général regroupe l'ensemble des méthodes expérimentales permettant l'étude d'une propriété physique ou chimique d'une substance ou d'une masse réactionnelle en fonction de la température et/ou du temps, l'échantillon examiné étant soumis à un protocole défini de température. Ces méthodes sont généralement classées en quatre catégories :

- Méthodes en progression de température,
- Méthodes isothermes,

- Méthodes adiabatiques et pseudo-adiabatiques,
- Méthodes isopériboliques.

Les paragraphes suivants proposent une présentation des différents calorimètres couramment utilisés dans les laboratoires de sécurité des procédés (Vince, 2000), en s'attardant plus longuement sur les appareils utilisés au cours de nos travaux : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), le calorimètre isotherme de Calvet (C80), le calorimètre de réaction (RC1) et le calorimètre RSST.

1.1.3.1 Mesures en progression de température par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les Figure 1.3 et Figure 1.4 représentent une vue en coupe et un schéma du dispositif expérimental de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC, Differential Scanning Calorimetry). Il s'agit d'une méthode dite de « screening » qui permet de tester préalablement des échantillons, solides ou liquides, qui feront ensuite l'objet d'études plus approfondies. La DSC est une technique de microcalorimétrie dans laquelle un échantillon de quelques milligrammes à quelques dizaines de milligrammes est placé dans un creuset fermé qui est ensuite posé ou inséré dans un fluxmètre constitué d'un assemblage de thermocouples. Un creuset vide ou contenant un corps inerte, est placé dans le même dispositif pour servir de référence. Lors des mesures réalisées en balayage de température, ces deux creusets sont chauffés dans un four dont la température est programmée suivant une fonction rampe. Le principe consiste à réguler la température au sein des deux creusets afin qu'aucune différence de température n'apparaisse entre l'échantillon et la référence. La mise en œuvre de cette régulation est réalisée par compensation des puissances thermiques dissipées dans chacun des creusets (DSC dite à compensation de chaleur). La comparaison des deux signaux de puissance permet de détecter une activité thermique de l'échantillon et d'évaluer l'énergie s'y rapportant sur une gamme de température pouvant aller de -150 °C à 700 °C (Höhne, 1996).



Figure 1.3. Vue en coupe d'une DSC

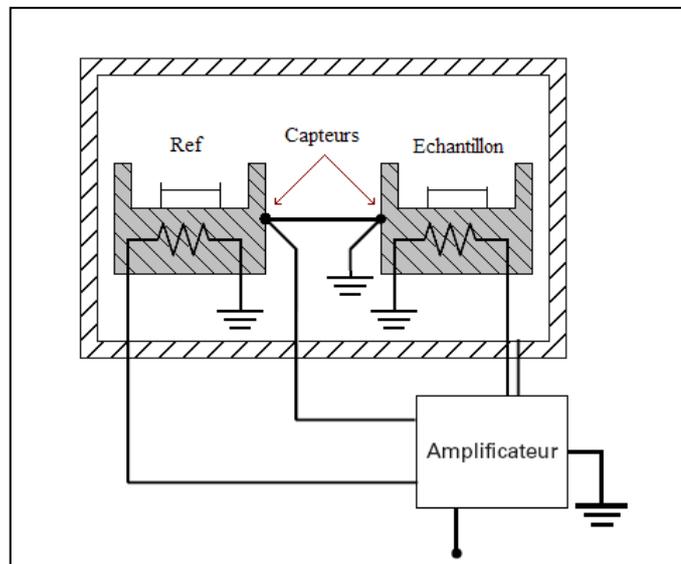


Figure 1.4. Schéma d'une DSC

Les thermogrammes classiques représentent la variation de la puissance thermique en fonction de la température et/ou du temps et leur analyse donnent accès aux informations suivantes :

- La température T_d de début d'exothermie,
- Le domaine de température où est observée cette exothermie,

- L'enthalpie réactionnelle ou de décomposition obtenue par intégration du pic exothermique du thermogramme,
- La forme caractéristique du pic exothermique (Maria, 1998),
- L'influence éventuelle de la nature du matériau des creusets,
- L'interprétation cinétique de l'exothermie due à des réactions de type Arrhénius (Laurent, 2003).

Le principal avantage des mesures effectuées en DSC réside dans la rapidité de mise en œuvre de cette technique, permettant d'acquérir une vue d'ensemble (screening) de l'activité thermique (fusion, réaction, décomposition) d'une substance en utilisant des échantillons de très petite quantité.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une autre méthode de micro-calorimétrie largement répandue et qui permet de mettre en œuvre des expériences semblables en progression de température ou en exposition isotherme. Elle fonctionne sur le même principe de mesure que pour la DSC et fournit des thermogrammes similaires. Cependant cette technique est généralement réalisée en creuset ouvert et ne donne pas la possibilité de travailler sous pression (Uich, 1992).

1.1.3.2 Calorimétrie isotherme de Calvet

Le calorimètre de Calvet est une technique isotherme dans le sens où l'appareil impose sa température à l'échantillon. Il s'agit d'un calorimètre différentiel : deux cellules identiques sont placées dans deux fluxmètres solidaires d'une masse métallique se trouvant dans un thermostat à air dont la température est contrôlée. Les échanges thermiques sont contrôlés par l'intermédiaire d'un assemblage de thermocouples qui mesurent le flux thermique échangé (cf. Figure 1.5). L'une des deux cellules est la cellule de mesure et l'autre la cellule de référence. Le volume des cellules est de l'ordre de 10 cm^3 et il existe différents types de cellule suivant leur utilisation :

- cellule simple pour l'utilisation en fluxmètre,
- cellule à mélange pour étudier la réaction d'un réactif A avec un réactif B initialement séparés,
- cellule pour les réactions gaz/liquide.



Figure 1.5. Vue en coupe du C80



Figure 1.6. Calorimètre C80 SETARAM : Utilisation de la cellule de retournement (LSPC, INERIS 2005)

Pour l'utilisation en fluxmètre, l'échantillon de quelques grammes est placé dans une cellule simple et exposé à une température constante. On mesure le flux thermique produit puis on répète l'essai à

différentes températures. L'appareil est capable de mesurer un flux thermique de 1 mW.kg^{-1} à 10 mW.kg^{-1} d'échantillon après un étalonnage soigneux. Ces mesures trouvent leur application dans l'étude de la sécurité des stockages de substances réactives. L'échantillon peut également être soumis à une progression de température lente de l'ordre de $0,1$ à $0,5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$. Cette limitation de vitesse est imposée par une inertie importante de l'appareil. On obtient alors un thermogramme comparable à celui d'une DSC mais avec une plus grande sensibilité.

Deux dispositifs permettant le mélange des réactifs existent. Ces dispositifs sont directement liés au choix de la cellule (Vince, 2000) :

- Une cellule de mélange par retournement : la cellule présente deux compartiments séparés par un piston. Les deux compartiments sont mis en communication par le retournement de l'appareil (cf. Figure 1.6).
- Une cellule de mélange à membrane : la mise en communication des deux compartiments se fait par percement de la membrane.

Dans les deux cas, le calorimètre enregistre les phénomènes thermiques au moment exact de la mise en contact de deux produits. Ce système peut être également utilisé pour estimer la capacité calorifique d'un mélange.

Le calorimètre de Calvet est particulièrement utile pour la mesure de flux thermiques très faibles comme il est nécessaire d'en mesurer pour les études de sécurité s'appliquant aux grands stockages. En effet, dans le cas d'importants stockages, l'ordre de grandeur du flux thermique à mesurer est très inférieur au seuil de sensibilité des appareils d'ATD ou de DSC mais peut être enregistré à l'aide du C80. Enfin ce dernier présente l'avantage de mettre en œuvre des volumes d'échantillons plus importants que dans les micro-calorimètres. Toutefois, les résultats restent difficilement représentatifs de ceux obtenus à l'échelle industrielle.

1.1.3.3 Mesures adiabatiques ou pseudo-adiabatiques

Les conditions adiabatiques sont réunies s'il n'y a aucun échange entre l'échantillon et l'environnement extérieur et si la totalité de l'énergie dégagée est entièrement accumulée au sein de l'échantillon. En pratique, cette condition est difficilement réalisable, c'est pourquoi, on parle plutôt de mesures pseudo-adiabatiques. En effet, au laboratoire, la cellule et l'échantillon sont thermiquement couplés alors qu'à l'échelle industrielle, l'importance de la masse réactionnelle implique quasiment un vrai comportement adiabatique. L'inertie thermique de l'appareil de laboratoire doit donc être caractérisée par le facteur d'adiabaticité pour tenir compte de la capacité calorifique de la cellule (Laurent, 2003) :

$$\Phi = 1 + \frac{Cp_{cal} \cdot m_{cal}}{Cp_{ech} \cdot m_{ech}} \quad (1.4)$$

Le facteur d'adiabaticité Φ permet de comparer la capacité calorifique de la cellule à la capacité calorifique de l'échantillon. Lorsque les conditions adiabatiques idéales sont réunies, ce facteur est égal à 1. En pratique, au laboratoire, le facteur d'adiabaticité est toujours supérieur à 1 mais peut être optimisé en réduisant la masse de la cellule de test ou en mettant en jeu une quantité relativement importante d'échantillon. Les différentes techniques de mesures pseudo-adiabatiques les plus utilisées ont pour principal objectif de déterminer les vitesses d'élévation de température et/ou de pression en fonction du temps et/ou de la température.

Pour se rapprocher des conditions adiabatiques, deux techniques peuvent être utilisées : la première est l'isolation thermique de l'échantillon (cas du vase Dewar). Des calorimètres adiabatiques plus récents utilisent la compensation de température afin de maintenir la température extérieure égale à celle de l'échantillon (ARC). Ils permettent la recherche de la température de démarrage d'une réaction exothermique d'un échantillon en élevant la température du rhéostat par paliers successifs suivie d'une période d'observation de la cellule afin de voir si celle-ci ne s'élève pas de manière auto-therme (logique dite du « chauffer-attendre-chercher »). D'autres types de calorimètres adiabatiques sont également utilisés comme l'Automatic Pressure Tracking Adiabatic Calorimeter (APTAC), le Vent Sizing Package (VSP) et le Reactive System Screening Tool (RSST), ces deux derniers étant des outils dédiés à l'obtention des paramètres nécessaires au dimensionnement d'événements (Fisher, 1992).

a) Reactive System Screening Tool (RSST)

L'appareil RSST (Fauske, 1998) résulte des travaux du DIERS (Design Institute for Emergency Relief System). Une cellule ouverte en verre de 10 cm³ est placée dans une enceinte en acier inox de 0,35 litre qui sert à la fois de simulateur de pression et d'enveloppe protectrice (cf. Figure 1.7). La cellule de test est généralement équipée d'une résistance de chauffe interne et externe (cf. Figure 1.8). La température de cette cellule et la pression de l'enceinte de confinement sont enregistrées en fonction du temps grâce à un seul thermocouple et un unique capteur de pression. Au cours d'une expérience, l'échantillon, préalablement mis sous pression, est soumis à une rampe de température de l'ordre de 2°C.min⁻¹. Il est alors possible d'obtenir les informations suivantes (Gustin, 1994) :

- La vitesse d'auto-échauffement en fonction de la température,
- La pression en fonction de la température, au cours de l'emballement.

Il existe différents systèmes permettant de caractériser le flux thermique de la réaction de décomposition :

- Les systèmes qui sont uniquement le siège de vaporisation (High Vapor Systems ou Pur Vapor Systems),
- Les réactions gazeuses où les gaz produits ne sont pas condensables,
- Les systèmes hybrides produisant à la fois des gaz incondensables et des vapeurs condensables.

Une caractéristique clé de l'appareil est le facteur Φ qui est très faible, de l'ordre de 1,04 ce qui assure un fonctionnement sous des conditions proches de l'adiabaticité. Ceci facilite l'application directe des données obtenues à l'échelle industrielle.

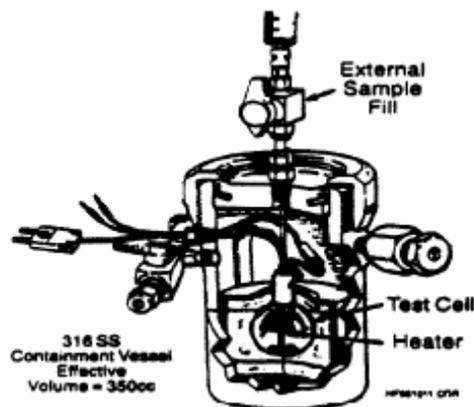


Figure 1.7. Appareil RSST (350 cm³)

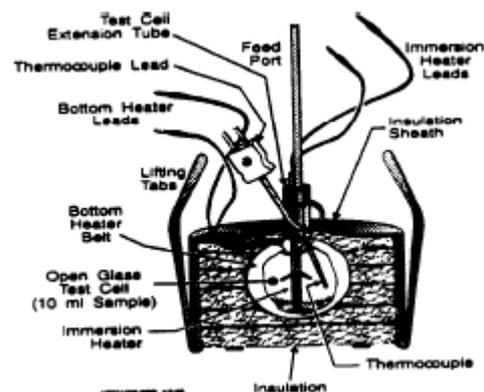


Figure 1.8. Cellule RSST (10 cm³)

Le RSST est devenu un standard de l'industrie en ce qui concerne la caractérisation des systèmes et l'acquisition de données sur la conception des dispositifs de secours. Il permet en effet l'évaluation rapide des potentialités d'emballage et du comportement type des systèmes. De plus, les capacités de l'appareil à obtenir le pic de montée en température adiabatique et en pression pour des réactions rapides le placent comme étant le système le mieux adapté à l'étude et à la caractérisation des réactions de décomposition. De plus, cet appareil est peu coûteux et facile d'utilisation. En revanche, l'appareil ne peut pas fonctionner en cellule fermée comme dans le VSP.

1.1.3.4 Mesures isopériboliques et calorimétrie réactionnelle

Les mesures isopériboliques mettent en œuvre des échantillons au sein desquels apparaît un gradient de température, soit en raison de leur grande taille (0,5 à 2,5 l), soit parce qu'ils sont le siège d'une réaction très rapide. Le gradient de température, dû à l'importance que prend la résistance au transfert, dépend des résistances thermiques respectives de l'échantillon, du creuset et du milieu environnant (Laurent, 2003). Ces conditions sont généralement obtenues en maintenant constante la température de l'environnement. Ces mesures peuvent être par exemple pratiquées dans des autoclaves (Uich, 1992) ou des appareils commerciaux de type SEDEX, SIKAREX et RADEX. Il est également possible de réaliser ce genre de mesure par utilisation des calorimètres de réaction.

La calorimétrie réactionnelle est une technique macro-calorimétrique mettant en œuvre des échantillons de l'ordre du kilogramme pour l'étude thermique de réactions chimiques du point de vue de la sécurité. Elle permet en effet de réaliser des réactions chimiques à l'échelle du laboratoire, dans des conditions proches des conditions industrielles, pour les procédés discontinus ou semi discontinus en réacteur agité, tout en mesurant le flux thermique échangé au travers de la paroi du réacteur. La caractérisation de la réaction consiste alors à déterminer le profil énergétique de la réaction en fonction du temps et de différents paramètres (modes de fonctionnement, taux de conversion, agitation,...). Il est ainsi possible d'en déduire les caractéristiques thermique et cinétique de la réaction, de dimensionner le système de refroidissement adapté, d'optimiser les débits d'alimentation en mode semi continu, de détecter les périodes d'induction, les dérives potentielles, l'accumulation des réactifs, etc... Un des calorimètres de réaction le plus couramment rencontré est le calorimètre réactionnel RC1 (Riesen, 1985) commercialisé par Mettler Toledo. Un autre appareil, le calorimètre DRC (Differential Reaction Calorimeter) est également largement répandu. Développé avec Aventis Pharma et commercialisé par Setaram, il mesure en continu la différence entre un réacteur contenant le mélange réactif étudié et un réacteur de référence, les deux réacteurs fonctionnant en mode adiabatique (Nogent, 2003).

Dans un réacteur calorimétrique, la température du fluide caloporteur est réglée à une valeur de consigne et la grandeur mesurée est la différence de température s'établissant entre l'échantillon, siège de la production thermique, et le milieu environnant, contribuant à l'élimination de la chaleur (principe de la mesure du flux thermique). Il est également possible d'utiliser la technique dite de compensation de température. Dans ce cas, c'est la différence de température entre l'échantillon et le fluide réfrigérant qui est maintenue constante.

Une autre technique couramment utilisée en calorimétrie réactionnelle consiste à maintenir constante la température du milieu réactionnel à une valeur de consigne, en ajustant au cours du temps la température du fluide caloporteur à l'entrée de la double enveloppe du réacteur (principe de l'établissement des bilans thermiques). Les mesures du débit massique et des températures en entrée et sortie de la double enveloppe permettent de calculer la puissance instantanée de réaction. Cette dernière technique peut être qualifiée de mode isotherme dans le sens où la température du milieu

réactionnel reste constante. Zogg et al. (2004) présentent une revue des principes fondamentaux de la calorimétrie réactionnelle, ils comparent les performances de différents appareils commerciaux (limites de détection, constante de temps, gamme de température, etc...) et rappellent les méthodes d'évaluation des données cinétiques en mode isotherme.

Les mesures isopériboliques sont relativement simples et bien adaptées pour déterminer une température de réaction (Duh, 1996) ou d'autres paramètres cinétiques ou thermiques comme les capacités calorifiques ou des coefficients de transfert de chaleur (Kumpinsky, 1996 ; Nogent, 2002). Par contre, la détermination quantitative des cinétiques et des grandeurs enthalpiques nécessite des procédures délicates de calibration et des interprétations complexes (Laurent, 2003).

b) Calorimètre de réaction Mettler Toledo RC1

Le RC1 est à la fois un calorimètre de réaction et un réacteur semi-continu proche des réacteurs industriels. Il constitue un réacteur automatisé de laboratoire puisqu'il permet l'automatisation d'étapes séparées ou de synthèses complètes à l'échelle du litre. Il est semblable du point de vue géométrique aux grands modèles de la production : il est doté d'une agitation mécanique, d'un système de chauffage et de refroidissement par double-enveloppe et peut être équipé d'un dispositif de reflux ou de distillation. La cuve agitée est généralement en verre, ce qui offre la possibilité de juger de l'évolution du procédé par observation directe du milieu réactionnel. Dans le cas d'expériences effectuées sous haute pression, les cuves utilisées sont métalliques. Le RC1 cumule d'autre part les fonctionnalités d'un calorimètre et permet d'estimer des données importantes en terme de maîtrise et de sécurité des procédés : enthalpie de réaction, capacités calorifiques des produits purs et des mélanges réactionnels, coefficients globaux de transfert de chaleur, augmentation de température adiabatique, etc. Il permet également la mesure et la régulation de nombreux paramètres opératoires ainsi que le calcul des bilans massique et thermique sur l'ensemble du procédé. Il est par exemple capable de déterminer l'énergie libérée par une réaction exothermique de même que la chaleur nécessaire pour la dissolution d'un produit solide. La Figure 1.9 propose une vue d'ensemble d'un modèle de réacteur et de l'appareillage associé.



Figure 1.9. Appareillage du calorimètre de réaction RC1 (Mettler Toledo)

L'installation principale est composée du réacteur à double enveloppe muni d'un couvercle, d'un agitateur, d'une sonde de température, d'une sonde d'étalonnage et dans certains cas, d'une alimentation automatique des réactifs assurée par un système de pompe.

Le thermostat permet de mesurer et de réguler la température de la masse réactionnelle (T_r) et la température du fluide caloporteur (T_j). L'huile de silicone, fluide caloporteur régulé en température, circule dans la double-enveloppe du réacteur. Sa température (T_j) est mesurée en continu à l'aide d'un capteur de température à l'entrée du réacteur (cf. Figure 1.10). Le thermostat comprend deux circuits d'huile : le circuit principal de chauffage et un circuit refroidi. Une vanne de régulation sépare les deux circuits. La température est régulée si nécessaire par le chauffage de l'huile ou par l'alimentation d'huile froide dans le circuit principal. La rapide adaptation de la température de la double-enveloppe T_j permet de dissiper rapidement par la paroi du réacteur la chaleur produite au cours d'une réaction et de maintenir ainsi constante la température du contenu du réacteur à la température de consigne T_r .

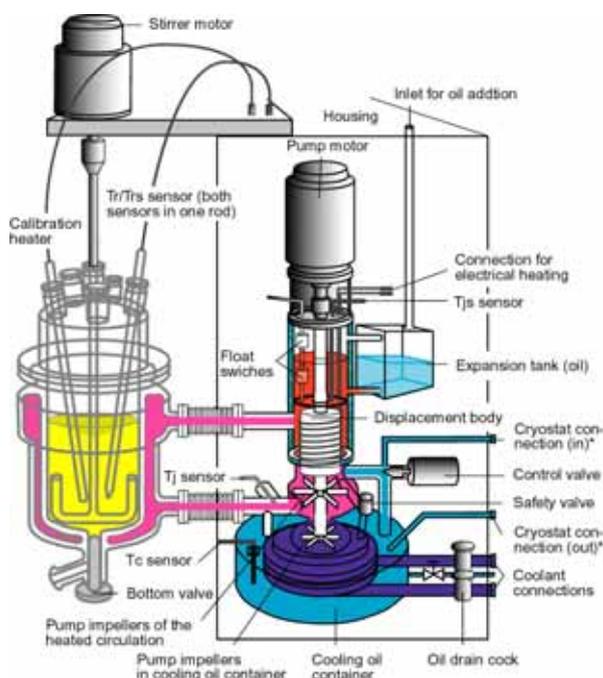


Figure 1.10. Représentation schématique du circuit de fluide dans le thermostat associé au RC1

Principe de la mesure calorimétrique

Le principe de mesure calorimétrique du RC1 est fondé sur la mesure continue de la différence de température ($T_r - T_j$). C'est la mesure de ces deux paramètres qui est la clé du calcul des données calorimétriques et qui constitue la base des informations sur le déroulement de la réaction, sur la chaleur dégagée au cours du temps, de même que sur les propriétés de transfert de chaleur et sur les caractéristiques des substances.

Le flux de chaleur à travers la paroi du réacteur dépend de trois facteurs :

- la différence de température entre la double enveloppe et le milieu réactionnel ($T_r - T_j$) qui génère le transfert de chaleur,
- le coefficient de transfert de chaleur U . Il n'est pas constant et dépend des caractéristiques des substances ainsi que des paramètres spécifiques à l'appareil, tels que la viscosité, la vitesse de rotation de l'agitateur, la température et les propriétés des produits contenus dans le réacteur,

- la surface de transfert de chaleur A , c'est à dire la surface de la paroi du réacteur mouillée par la phase liquide. Cette surface est dépendante du volume réactionnel et de la vitesse d'agitation.

Ainsi, en s'appuyant sur l'hypothèse que la température est uniforme en tout point du réacteur et que grâce à une circulation très rapide du réfrigérant, il n'y a pas de différence de température au sein de la double-enveloppe, le flux de chaleur mesuré se traduit par l'équation suivante :

$$Q_{flow} = U \cdot A \cdot (T_r - T_j) \quad (1.5)$$

La valeur du produit du coefficient de transfert par l'aire d'échange $U \cdot A$, est déterminée par un calibrage automatique de l'appareil, réalisé en début et en fin d'expérience. Une sonde électrique plongeant dans le milieu réactionnel fournit une quantité de chaleur connue au système. Celle-ci est mesurée et mémorisée comme valeur expérimentale Q_c . Cette apport calorifique induit alors un réajustement de la température du milieu réactionnel par variation de la différence de température ($T_r - T_j$).

$$U \cdot A = \frac{Q_c}{(T_r - T_j)} \quad (1.6)$$

La chaleur de réaction est ensuite calculée grâce au bilan thermique :

$$Q_r = Q_{flow} + Q_{accu} + Q_{loss} + Q_{inserts} + Q_{dos} \quad (1.7)$$

Les différents termes de l'équation sont explicités ci-dessous :

Q_r	Puissance thermique instantanée dégagée par la réaction	(1.8)
$Q_{flow} = U \cdot A \cdot (T_r - T_j)$	Puissance mise en jeu lors du transfert avec la double enveloppe	(1.5)
$Q_{accu} = m_r \cdot Cp_r \cdot \frac{dT_r}{dt}$	Puissance accumulée dans la masse réactionnelle	(1.9)
$Q_{floss} = \alpha_{co} \cdot (T_r - T_{ext})$	Pertes par le couvercle	(1.10)
$Q_{dos} = m_{dos} \cdot Cp_{dos} \cdot (T_r - T_{dos})$	Puissance résultant de la différence de température entre l'alimentation et le milieu réactionnel	(1.11)
$Q_{inserts} = m_i \cdot Cp_i \cdot \frac{dT_r}{dt}$	Puissance accumulée par les éléments plongeant dans le milieu (agitateur, sondes,...)	(1.12)

On considère, de plus, que m_i est la masse des éléments plongeant effectivement dans le milieu réactionnel et qu'ils sont à la température T_r .

Le bilan massique vient compléter les informations manquantes. Le système de référence est le contenu du réacteur :

$$m_r = m_{init} + \sum m_{dos} - \sum m_{\text{échantillons}} - m_{dist} \quad (1.13)$$

Le système de sécurité du RC1

Le RC1 dispose d'un certain nombre d'outils qui permettent de travailler en toute sécurité notamment une température de sécurité définie comme une valeur limite au niveau de la différence ($T_r - T_j$). Lorsque cette différence de température est atteinte, elle a pour effet de lancer le refroidissement du système et d'arrêter l'expérience. Une attention particulière doit donc être portée sur cet aspect afin de réaliser les expériences dans des conditions désirées tout en s'assurant de ne pas dépasser les limites de sécurité.

Ces techniques calorimétriques permettent de mesurer l'ensemble des paramètres indispensables à la mise en place d'un scénario d'emballage thermique.

1.1.4 METHODOLOGIES D'ANALYSE DES RISQUES

Afin de prévenir les risques associés à un procédé, un certain nombre de méthodologies ont été développées pour procéder à une analyse systématique des risques et de leurs conséquences (Brown, 1999). Ces méthodologies servent à mettre en évidence toutes les sources de dangers, à identifier les risques posés par les éléments du système et leurs interactions, à anticiper des dérives et mettre en place des mesures de sécurité (ou barrières dans le cas d'accidents majeurs), pour d'une part éviter que ces déviations apparaissent et d'autre part en limiter les conséquences dans les cas où cette déviation ne pourrait être corrigée. L'application de méthodes d'analyse de risques permet donc de regrouper un certain nombre de données dans le but de maintenir à tout instant l'installation en sécurité que ce soit en fonctionnement normal ou en marche dégradée.

Il existe de nombreuses méthodologies disponibles. Tixier et al. (2002) ont recensé de manière non exhaustive 62 méthodologies relatives au risque chimique et au transport de matières dangereuses. Elles s'articulent toutes autour de trois phases :

- Une phase de définition du système et de son environnement (description du site et de l'environnement, recensement des activités dangereuses, matériaux, produits, équipements,...)
- Une phase d'identification et d'évaluation des dangers. Après avoir choisi une méthode adaptée, cette évaluation peut-être menée de manière déterministe ou probabiliste.
- Une phase de hiérarchisation afin de faire ressortir les risques prédominants parmi les résultats des deux premières phases.

Malgré ces caractéristiques communes, chacune de ces méthodologies conserve sa spécificité. Le choix de la méthode la plus appropriée au problème étudié peut s'avérer parfois difficile. Pour orienter ce choix, Laurent (2003) propose les critères suivants : les motivations des participants, le type de résultats demandés, la nature des informations disponibles, les caractéristiques du problème à analyser,

la perception des risques et l'expérience de l'équipe. Il est quelquefois recommandé de mener en parallèle plusieurs méthodes complémentaires.

A une autre échelle, le projet européen initié en 2002 sous le nom ARAMIS (Accidental Risk Assessment Methodology for Industries in the framework of Seveso II directive) a tenté de répondre à cette problématique en mettant en place un outil harmonisé d'évaluation des risques à destination des évaluateurs de risques, des gestionnaires industriels et des pouvoirs publics afin d'homogénéiser et d'améliorer les compétences en matière de gestion des risques et fournir un outil d'aide à la décision commun à tous. Ce projet s'est achevé en 2004 avec la formalisation d'une méthodologie d'analyse des risques (Salvi, 2006) répondant aux exigences de la directive Seveso II et incluant les aspects suivants :

- Evaluation des conséquences des scénarios d'accidents,
- Evaluation de l'efficacité du système de management de la sécurité réduisant la probabilité d'occurrence des accidents majeurs,
- Estimation de la vulnérabilité de l'environnement susceptible d'être affecté par des accidents.

Il est possible de retrouver la description de chacune des méthodes existantes dans de nombreux ouvrages et publications (Khan, 1998 ; Villemeur, 1988 ; C.Ccps, 1992). Dans l'industrie chimique, on recense six méthodes principalement utilisées (Uich, 1998) :

- L'analyse préliminaire des risques,
- La méthode HAZOP,
- La méthode par arbres des défaillances,
- La méthode par arbres d'événements,
- Les listes de contrôle,
- L'analyse des modes de défaillances, de leurs effets et de leur criticité (AMDEC).

Les paragraphes suivants présentent les deux méthodes utilisées au cours de ces travaux : l'analyse préliminaire des risques et la méthode HAZOP.

1.1.4.1 Analyse préliminaire des risques (APR)

Le terme « préliminaire » dans l'analyse préliminaire des risques signifie préalable à la prise de décision et à la confirmation de l'investissement. En aucun cas, l'idée de « préliminaire » est synonyme de succinct ou simplifié. L'analyse préliminaire des risques constitue un processus continu dans les différentes étapes d'un projet depuis le stade de la recherche jusqu'aux études de base et couvrant donc les étapes de faisabilité et d'avant projet. C'est à ce stade, en effet, que s'effectuent les choix primordiaux :

- choix du processus chimique,
- choix des matières premières et sources d'énergie,
- choix des opérations unitaires,
- architecture du procédé ou du système,
- dimensionnement des appareils et de leurs caractéristiques.

a) Objet de l'APR

L'analyse préliminaire des risques a pour objet :

- Identifier les inconvénients, dangers et risques liés aux différents produits mis en œuvre (réactifs, produits, intermédiaires...) et à leurs propriétés intrinsèques,

- Identifier les risques liés aux procédés (réactions chimiques principales et secondaires...) et aux équipements et technologies utilisés,
- Etudier les mesures préventives et compensatoires nécessaires.

Antécédents

La première étape de la démarche est consacrée aux retours d'expérience et aux antécédents. Les recherches dans les événements du passé offrent la possibilité de constater si les produits, la réaction, le procédé mis en œuvre ont déjà fait l'objet d'incidents répertoriés. Les informations collectées à cette occasion permettent d'examiner avec attention les causes et conséquences de ces accidents et d'éviter les erreurs commises par le passé. Le retour d'expérience s'obtient essentiellement par l'étude bibliographique, la consultation des archives d'entreprises (au niveau national et mondial) lorsqu'elles sont disponibles, la consultation d'experts et de spécialistes, l'échange d'informations entre confrères, la consultation de bases de données spécialisées concernant la sécurité et le recensement des accidents (cf. base de données du BARPI),...

Analyse préliminaires des risques liés aux produits

Il est important de considérer l'ensemble des produits présents sur le procédé ou susceptibles de l'être : sous-produits, produits annexes, utilités, eau de lavage, air et humidité atmosphériques,... Il est important de considérer que les produits, même s'ils sont séparés en situation normale, sont susceptibles d'entrer en contact. Les incompatibilités peuvent aussi concerner la mise en contact des produits avec les matériaux de fabrication du procédé. Les résultats de ces recherches sont consignés dans les fiches et tableaux suivants :

- Fiches produits (pour les produits les plus dangereux),
- Matrice d'incompatibilité produit-produit,
- Matrice d'incompatibilité produit-matériau.

Dans certains cas, d'autres tableaux complémentaires regroupent les données relatives aux produits inflammables et toxiques.

Les données sont issues d'une part de recherches bibliographiques (Martel, 1997) et d'autre part à l'aide de mesures permettant de déterminer expérimentalement la stabilité et la réactivité des substances mises en œuvre.

Analyse préliminaire des dangers liés aux réactions mises en oeuvre

La sécurité des réactions chimiques dans les conditions prévues du procédé repose entre autre sur la maîtrise :

- de la chaleur produite par le système réactionnel,
- des dégagements gazeux issus du milieu réactionnel.

Cette étape a pour objectif d'identifier les risques inhérents aux opérations mises en œuvre en tenant compte d'une part du système réactionnel mis en jeu par la synthèse chimique et d'autre part des équipements. La question qu'il convient de se poser à ce stade de l'étude est : « La puissance thermique du système de refroidissement est-elle suffisante pour éliminer la chaleur produite par le système réactionnel ? ». Pour répondre à cette question, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques thermiques et cinétiques de la réaction de synthèse. Cette étude comprend l'établissement de fiches : fiche procédé, fiche réaction et fiches équipements. Des supports de travail ont été proposés par l'UIC (Uich, 1998).

La dernière phase du travail consiste à identifier les dérives potentielles du procédé et mettre en place des mesures de prévention et de protection adaptées.

b) Synthèse APR

Le document de synthèse de l'analyse préliminaire des risques est, pour l'essentiel, une compilation des points importants et pertinents qui ont été abordés et approfondis au cours de l'étude. Cette synthèse doit, en outre, comporter l'ensemble des documents de travail cités précédemment et présenter les conclusions de manière claire afin de faciliter l'intégration des dispositions requises sur le procédé en place ou en cours de conception.

Cette méthode d'analyse des risques est intéressante pour son caractère relativement simple et général. C'est pourquoi elle est presque systématiquement mise en œuvre au préalable des autres méthodes. De plus, elle s'intègre parfaitement dans les premières phases de conception d'un procédé et peut-être enrichie tout au long de son évolution.

1.1.4.2 La méthode HAZOP

La méthode HAZOP, pour HAZard and OPerability Studies, est une méthode d'analyse des risques qui a été développée par la société Imperial Chemical Industries (ICI) au début des années 1970 (Lawley, 1974). Elle a depuis été adaptée dans différents secteurs d'activité. L'Union des Industries Chimiques (Uich, 1980) a publié en 1980 une version française de cette méthode. Considérant de manière systématique les dérives des paramètres d'une installation en vue d'en identifier les causes et les conséquences, cette méthode est particulièrement utile pour l'examen de systèmes thermo-hydrauliques, pour lesquels des paramètres comme le débit, la température, la pression, le niveau, la concentration... sont particulièrement importants pour la sécurité de l'installation. De par sa nature, cette méthode requiert notamment l'examen de schémas et plans de circulation des fluides instrumentés ou schémas PID (Piping and Instrumentation Diagram).

a) Principe général

L'HAZOP suit une procédure qui considère une à une les dérives potentielles (ou déviations) des principaux paramètres liés à l'exploitation de l'installation. Pour chaque partie constitutive du système examiné (ligne ou maille), la génération des dérives est effectuée de manière systématique par l'application :

- de mots clés comme par exemple « Pas de » ; « Plus de » ; « Moins de » ; « Trop de »,
- sur des paramètres associés au système étudié. Des paramètres couramment rencontrés concernent la température, la pression, le débit, la concentration mais également le temps ou des opérations à effectuer.

Le groupe de travail doit ainsi s'attacher à déterminer les causes et les conséquences potentielles de chacune de ces dérives et à identifier les moyens existants permettant de détecter cette dérive, d'en prévenir l'occurrence ou d'en limiter les effets. Le cas échéant, le groupe de travail pourra proposer des mesures correctives à engager en vue de tendre vers plus de sécurité. A l'origine, l'HAZOP n'a pas été prévue pour procéder à une estimation de la probabilité d'occurrence des dérives ou de la gravité de leurs conséquences. Cet outil est donc qualifié de qualitatif. Néanmoins, dans le domaine des risques accidentels majeurs, une estimation a priori de la probabilité et de la gravité des conséquences des dérives identifiées s'avère souvent nécessaire. Dans ce contexte, l'HAZOP doit donc être complétée par une analyse de la criticité des risques sur les bases d'une technique quantitative simplifiée. Dans une première approche, une démarche semi-quantitative pourra être retenue. Cette adaptation semi-quantitative de l'HAZOP est explicitée dans la norme CEI 61882 (2001) « Etudes de danger et d'exploitabilité (études HAZOP) - Guide d'application ».

Après avoir défini le système à étudier, l'organisation de l'étude HAZOP peut s'articuler autour de trois étapes principales (cf. Figure 1.11): une phase préparatoire permettant entre autre de choisir l'équipe de travail, une phase d'examen avec la mise en œuvre de la méthode à proprement parler et une phase de suivi des résultats.

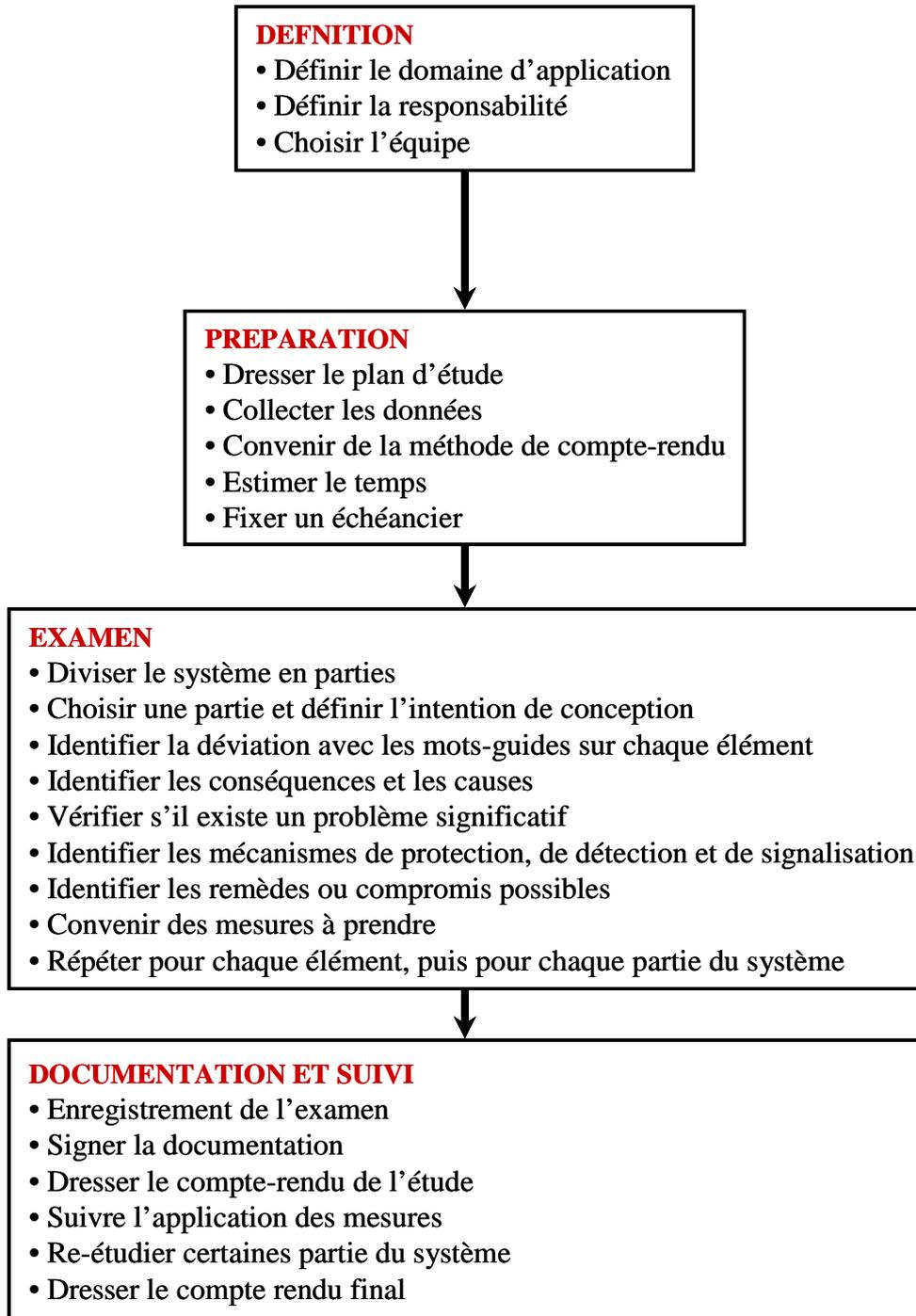


Figure 1.11. Les différentes phases d'une étude HAZOP (CEI, 2001)

b) Phase préparatoire

Exigences de conception et intentions de conception

Avant de mettre en œuvre la méthode, il est nécessaire de définir les contours du système à étudier ainsi que les exigences de conception qui comprennent des exigences qualitatives et quantitatives auxquelles le système doit satisfaire. Il convient d'identifier toutes les conditions d'utilisation correcte et de mauvaise utilisation raisonnablement prévisibles de la part de l'utilisateur.

Constitution de l'équipe de travail

La constitution de l'équipe de travail est un élément déterminant pour la réussite de la mise en œuvre de la méthode HAZOP. En effet, cette méthode est uniquement basée sur l'observation et la réflexion d'un groupe de personnes ayant une connaissance plus ou moins précise de l'installation ou du projet. Ainsi il est bénéfique de choisir des intervenants ayant des visions complémentaires face au problème posé. L'interdisciplinarité est en outre un atout de taille. Il est évidemment conseillé de compter parmi les membres de l'équipe des spécialistes du procédé étudié ainsi que des spécialistes de la sécurité. L'encadrement de l'équipe est également un point clé : le chef de séance doit mener les débats, structurer la réflexion et s'assurer que les conclusions finales prennent en compte l'ensemble des avis émis par tous les participants. Le secrétaire de séance tient un rôle primordial, puisqu'il consigne au fur et à mesure de la réflexion les différentes observations et décisions du groupe de travail. Enfin, il est également important de porter attention au nombre d'intervenants : il faut trouver un équilibre entre une assez grande diversité et complémentarité des points de vues et un cadre propice au dialogue dans lequel chacun aura la liberté d'exprimer ses idées.

Constitution des documents de travail

Les réunions HAZOP nécessitent un travail préalable conséquent car il est nécessaire de collecter et mettre à jour l'ensemble des informations techniques sur le procédé. En effet, ces informations et l'ensemble des documents doivent être accessibles à l'équipe durant la session de travail. En particulier, une des conditions préalables à la réalisation de l'examen est de disposer d'une représentation précise et complète de la conception du système étudié. Les documents de travail doivent inclure le plan de conception, qui est un modèle descriptif du système montrant de façon qualitative et quantitative la fonction de chaque partie et élément d'un système. Ils doivent également décrire les interactions du système avec d'autres systèmes, avec son utilisateur et son environnement. Enfin, il faut également disposer d'un schéma ou diagramme représentant avec précision les systèmes d'écoulement (en général un PID) et comportant les schémas des canalisations et de l'instrumentation ainsi que les spécifications du matériel et des équipements standards.

c) Session de travail et mise en œuvre de la méthode HAZOP

La mise en œuvre de l'étude HAZOP se déroule sur une ou plusieurs sessions de travail. Réunies autour du PID et de l'ensemble des documents collectés lors de la phase préparatoire et après que le chef d'étude ait présenté les grands traits du plan de conception ainsi que les dangers et problèmes d'exploitation déjà répertoriés, l'équipe passe à l'examen de chaque élément du système pour y rechercher les déviations par rapport à l'intention de conception susceptibles d'entraîner des déviations indésirables. Pour cela, le chef d'étude oriente le débat autour d'un système de questions dans lequel interviennent des « mots-guides » prédéfinis. Le rôle du mot-guide est de stimuler l'imagination et de soulever des idées et des discussions afin d'augmenter les chances de réalisation d'une étude complète. Les principaux mot-guides et leurs significations sont présentés dans le Tableau 1.2. Dans un souci d'exhaustivité et afin de ne pas passer à côté d'une déviation potentiellement dangereuse du système, l'étude HAZOP procède d'une démarche systématique. Celle-ci est décrite sous forme de diagramme sur la Figure 1.12.

Tableau 1.2. Principaux mots guides et signification générale (CEI, 2001)

MOTS GUIDE	SIGNIFICATION
NE PAS	Négation totale de l'intention de conception
PLUS	Augmentation quantitative
MOINS	Diminution quantitative
EN PLUS DE	Modification/augmentation qualitative
PARTIE DE	Modification/diminution qualitative
INVERSE	Contraire logique de l'intention de conception
AUTRE QUE	Remplacement total

d) Enregistrement et suivi des résultats

Il convient que l'étude HAZOP aboutisse au moins aux résultats suivants :

- Des détails sur les dangers et problèmes d'exploitabilité identifiés ainsi que des détails sur les dispositions prises, le cas échéant, pour leur détection et/ou leur atténuation,
- Les mesures nécessaires pour résoudre les incertitudes découvertes au cours de l'étude,
- Des recommandations pour l'atténuation des problèmes identifiés, basées sur la connaissance que l'équipe a du système.

L'ensemble des points évoqués durant la réunion, la liste des parties considérées pendant l'analyse, la liste de tous les schémas, le nom des participants...doivent figurer dans un compte rendu détaillé. Par contre, les résultats des études de déviations et les principales conclusions et dispositions requises peuvent être consignés sous forme de tableaux ou de formulaire afin de visualiser clairement et rapidement les risques du système et les actions à mettre en œuvre (Uich, 1998).

e) Limites et avantages

L'HAZOP est un outil particulièrement efficace pour les systèmes faisant intervenir des circulations de fluide. Cette méthode présente tout comme l'AMDEC un caractère systématique et méthodique. Considérant, de plus, simplement les dérives de paramètres de fonctionnement du système, elle évite de considérer, contrairement à l'AMDEC, tous les modes de défaillances possibles pour chacun des composants du système. En revanche, l'HAZOP permet difficilement d'analyser les événements résultant de la combinaison simultanée de plusieurs défaillances. Par ailleurs, il est parfois difficile d'affecter un mot clé à une portion bien délimitée du système à étudier. Cela complique singulièrement l'identification exhaustive des causes potentielles d'une dérive. En effet, les systèmes étudiés sont souvent composés de parties interconnectées si bien qu'une dérive survenant dans une ligne ou maille peut avoir des conséquences ou à l'inverse des causes dans une maille voisine et inversement. Bien entendu, il est possible a priori de reporter les implications d'une dérive d'une partie à une autre du système. Toutefois, cette tâche peut rapidement s'avérer complexe.

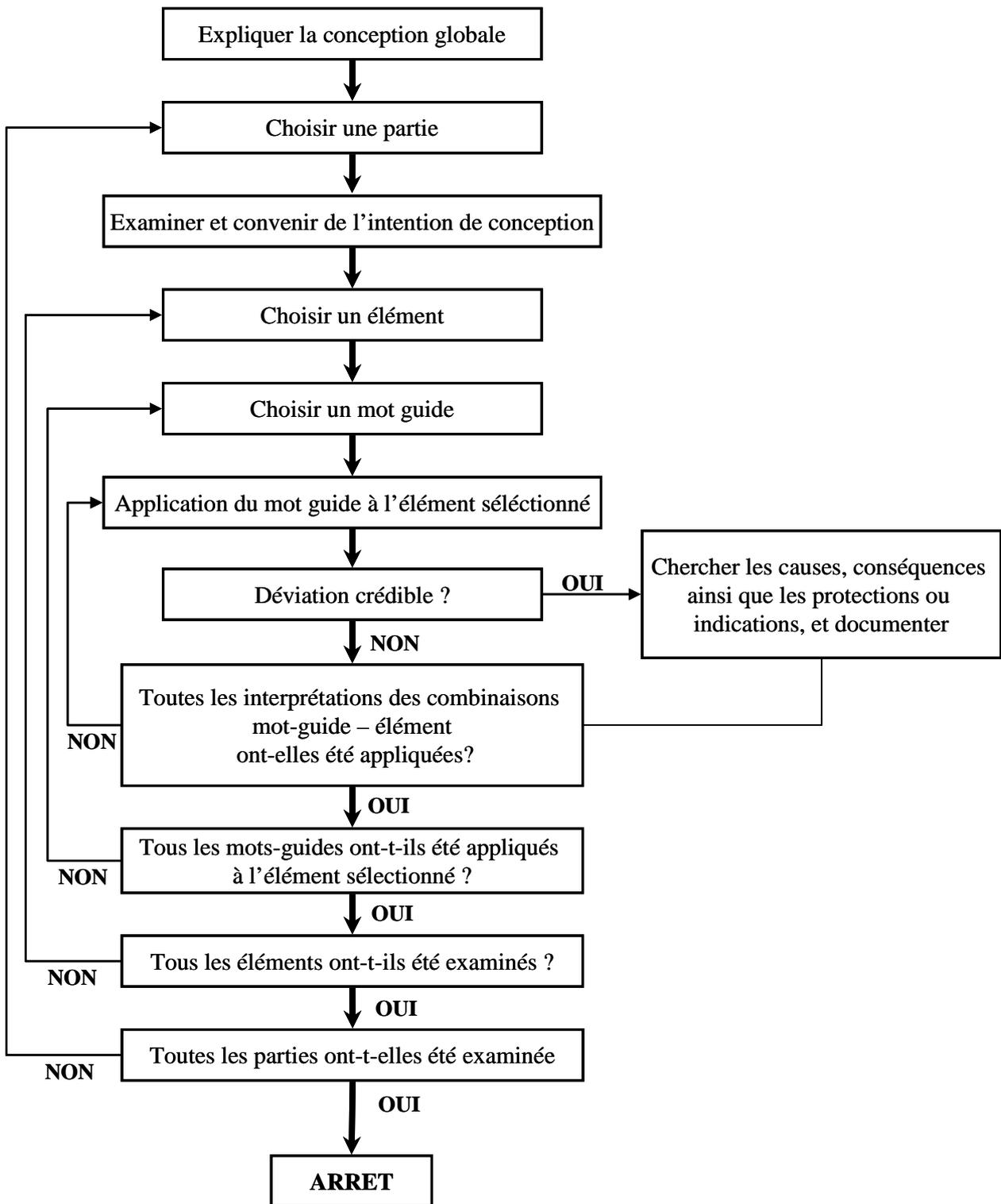


Figure 1.12. Organigramme de la procédure de l'examen HAZOP

1.1.5 DES REACTEURS BATCH A DES PROCEDES INTRINSEQUEMENT PLUS SURS...

Comme décrit précédemment, la plupart des méthodologies et outils élaborés dans le cadre de la prévention du risque chimique ont pour principal objet de conduire à la mise en place de mesures de prévention, protection et mitigation d'un procédé. Lorsque les méthodes d'analyse des risques sont menées sur des installations existantes, ne pouvant subir de profondes modifications technologiques, il s'agit la plupart du temps de mesures compensatoires. C'est pourquoi, il est préconisé de faire intervenir les questions de sécurité dès la phase de conception des installations (Uich, 1996). Malgré ces précautions, les causes principales d'accidents restent une mauvaise conception ou une mauvaise maîtrise du procédé (Giovannini, 2000). Ainsi, même après avoir fait l'objet d'études systématiques et rigoureuses, les barrières de sécurité peuvent présenter des failles et ne permettent pas toujours d'éviter les risques inhérents à la technologie du procédé. C'est pourquoi, depuis quelques années, un nouveau courant de pensée remet en cause les pratiques de l'industrie chimique en terme de management de la sécurité et préconise la diminution du danger à la source : au lieu de travailler sur la mise en place de barrières de sécurité et se heurter aux limites technologiques du réacteur batch, n'est il pas préférable de concevoir des procédés intrinsèquement plus sûrs.

1.1.5.1 Réacteur batch

En effet, le procédé majoritairement utilisé dans l'industrie chimique, et en particulier en chimie fine, est le procédé batch et bien qu'il constitue l'un des plus anciens procédés du génie chimique, il présente des limitations technologiques difficilement contournables, en particulier au niveau des transferts thermiques. Cette contrainte impose généralement l'utilisation d'une grande quantité de solvant afin de limiter la concentration des réactifs ainsi que le dégagement de chaleur au sein du milieu réactionnel. Il n'est alors pas étonnant de constater que comparativement aux autres procédés, il est à l'origine de 57 % des accidents survenus en chimie fine entre 1962 et 1987, contre 21 % pour les procédés continus.

En chimie fine ou de spécialité, la majorité des productions s'organise autour du réacteur batch. Cet appareil permet en effet de répondre à des exigences de polyvalence et de flexibilité. Ces caractéristiques sont indispensables en particulier pour les industries de chimie fine qui doivent être capables de passer rapidement d'une réaction à une autre afin de pouvoir synthétiser un grand nombre de molécules et répondre aux exigences fluctuantes du marché. Dans certains cas, ces contraintes de temps ne permettent pas de mener préalablement une étude de dangers poussée sur la mise en œuvre de ces réactions. De plus, la manipulation bien connue de l'appareil et les protocoles apparemment simples poussent parfois à négliger la mise en place de procédures adaptées à chaque réaction. Malgré ces avantages, le procédé batch présente un certain nombre de limites technologiques.

Tout d'abord, en raison d'une importante instrumentation, la mise en route et la maintenance d'un réacteur batch peuvent s'avérer lourdes à gérer. De plus, le temps moyen consacré à la synthèse chimique ne représente qu'une faible proportion de la durée totale d'un cycle batch complet, incluant le remplissage des réactifs, la mise en température du milieu réactionnel, les phases de refroidissement et de récupération des produits...

De plus ces réacteurs présentent des performances limitées en termes de mélange, de transfert thermique et donc de sécurité. Dans beaucoup de procédés menés en réacteurs discontinus, le mode opératoire est donc fortement contraint par l'aspect sécurité du fait de leurs mauvaises capacités à évacuer la chaleur produite par la réaction. Les conséquences sont généralement la mise en œuvre d'un mode opératoire semi-continu (coulée d'un des réactifs) et la dilution du milieu réactionnel. De plus,

les quantités importantes de matières premières mises en jeu et la possibilité de déclencher d'éventuelles réactions secondaires amènent à réduire le niveau de température de façon à éviter tout problème en cas d'incident de fonctionnement (Stoessel, 2006 ; Maestri, 2005 ; Molga, 2001). Il offre en outre des modes d'écoulement et des capacités de mélange restreints. Or, une mauvaise homogénéisation du mélange peut conduire à une hétérogénéité de concentration ayant pour conséquence la formation de points chauds susceptibles de déclencher des emballements thermiques.

D'autre part, la formation de sous-produits et l'utilisation de quantités importantes de solvant nécessitent des étapes de séparation en aval du procédé qui peuvent s'avérer coûteuses.

C'est pourquoi une forte tendance a consisté à mettre en œuvre préférentiellement les réactions dans des réacteurs semi-batch. En effet, l'optimisation de la coulée permet de limiter l'accumulation des réactifs et de mieux contrôler l'évolution du réacteur en cas de dérive (Ubrich, 1999 ; Singh, 1993). Le réacteur semi-batch n'apparaît tout de même pas comme une solution idéale puisque les capacités de transfert thermique et de mélange sont identiques à celles du réacteur batch. D'autre part, en terme de sécurité, une mauvaise manipulation des opérateurs (débits d'ajout, mauvais ajout) peut conduire à des situations aussi dramatiques que dans le réacteur batch.

A la vue de ces limites, de nombreux travaux ont été consacrés à la mise en place de méthodes et d'outils dans le but de faire progresser les performances des réacteurs batch en termes de productivité, de sélectivité et de sécurité (Read, 2000). Grâce notamment au développement important des méthodes d'optimisation, de nombreux progrès ont été enregistrés au fil des années dans ce domaine (Mukesh, 1999) : amélioration du design (Zhang, 2004 ; Jones, 1983), amélioration des outils de contrôle (Bouhenchir, 2006), optimisation de la productivité des réactions sous contraintes de sécurité (Abel, 2000), optimisation de la quantité de solvant (Elgue, 2006), développement des outils informatiques (Bunch, 1998)... Malgré tout, ces évolutions sont limitées par les contraintes technologiques inhérentes au réacteur discontinu et ne permettent donc pas d'accéder à des changements significatifs dans la manière de concevoir et de conduire ce type de procédé, y compris en matière de sécurité.

On note depuis quelques années l'émergence du concept de procédés intrinsèquement plus sûrs.

1.1.5.2 Développement de procédés intrinsèquement plus sûrs

Suite à l'accident de l'usine AZF de Toulouse, le 21 septembre 2001, il est apparu nécessaire de se poser la question des enjeux de la sécurité industrielle à moyen et long termes et d'identifier les enjeux technologiques associés. En ce sens, le Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie publie en 2003 les conclusions d'une étude prospective ayant pour objectif d'identifier les solutions technologiques à même d'aider à une meilleure maîtrise du risque industriel et ainsi de dégager des orientations claires en terme de Recherche et Développement (R&D) dans ce domaine (Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie, 2003). Parmi les enjeux majeurs en matière de sécurité industrielle à l'horizon 5-10 ans, il ressort quatre points prioritaires :

- L'adaptation de la réglementation,
- La sensibilisation et l'information du grand public,
- La prise en compte du facteur humain dans l'entreprise à travers des travaux sur l'interaction homme-machine et le développement des politiques internes de sécurité chez les industriels,
- Le développement de la sécurité intrinsèque et des procédés intrinsèquement plus sûrs.

Les termes de « sécurité intrinsèque » et de « conception de procédés intrinsèquement plus sûrs » regroupent un certain nombre de concepts novateurs relatifs à l'intégration de la sécurité dans l'industrie dans le but d'initier des changements majeurs dans la manière de concevoir et de conduire les procédés.

Ainsi, « la conception de procédés intrinsèquement plus sûrs » ou « Inherently Safer Design » (ISD), est une approche fondamentalement différente vis-à-vis des problèmes de sécurité rencontrés par l'industrie chimique. En effet, l'approche traditionnelle est basée sur le postulat de départ que le procédé présente des dangers et des risques et consiste en la mise en place de dispositions ayant pour but de prévenir, maîtriser et limiter ce risque. Alors que dans la notion d'ISD, on ne retrouve pas cette acceptation du risque puisque l'ambition première est d'éliminer les dangers à la source ou à défaut de les réduire de manière significative (Hendershot, 2000).

a) Bref historique de l'ISD

Le concept d'ISD n'est pas vraiment nouveau. Le premier exemple d'application des principes de l'ISD remonte à 1828. A cette date, Robert Stevenson, un des pionniers dans le développement des locomotives à vapeur, reconnaît la complexité liée au contrôle de ces engins. Afin d'éliminer les dangers dus aux erreurs de manipulation, Stevenson privilégia la *simplification* de la technologie et du contrôle de sa locomotive par rapport à la mise en place d'appareils de sécurité et/ou à la formations des opérateurs. A la fin des années 60, une série d'explosions dues au transport de nitroglycérine poussa les autorités californiennes à interdire le cheminement de cet explosif dans les villes de San Francisco et Sacramento. Cette mesure rendait impossible la construction du premier chemin de fer transcontinental des Etats-Unis. James Howden, chimiste britannique, proposa alors de *minimiser* ce transport en implantant directement une usine de fabrication de nitroglycérine sur le site de construction. Enfin, Alfred Nobel trouva le moyen en 1867 d'augmenter la stabilité de la nitroglycérine et donc de *modérer* ses dangers en créant la dynamite.

Cette notion est cependant formalisée pour la première fois en 1974. Suite à l'explosion de Flixborough, Trevor Kletz, à cette époque conseiller senior en sécurité pour l'entreprise ICI (Angleterre), s'interroge sur le besoin d'utiliser de si grandes quantités de produits toxiques et inflammables sur un site de production ainsi que sur la nécessité de travailler à des conditions de pression et de température élevées. Il suggère alors à l'industrie chimique de concentrer ses efforts pour éliminer les dangers à leur source plutôt que de développer des systèmes de sécurité et procédures visant à endiguer les risques associés à ces dangers. A cette occasion, il nomma ce concept « sécurité intrinsèque » et posa les fondements de base de l'ISD en fournissant un certain nombre d'exemples de son intégration dans l'industrie (Kletz, 1978). Depuis, divers groupes et organismes dans le monde se sont investis pour le développement et la promotion de la sécurité intrinsèque ainsi que pour le développement d'outils pour la mise en œuvre et l'évaluation de la sécurité intrinsèque dans les procédés chimiques. Même si on trouve un certain nombre d'applications dans l'industrie, l'ISD n'est pas encore pratique courante et nécessite encore à l'heure actuelle d'autres évolutions (Khan, 2003).

b) Principes de l'ISD

Mais qu'entend-t-on par procédés intrinsèquement plus sûrs ? Le dictionnaire donne comme définition précise du terme « intrinsèque » : « qui appartient à l'objet lui-même indépendant des facteurs extérieurs » (Larousse, 2005). Cela signifie dans notre cas, que la sécurité est incluse dans le procédé lui-même et non pas rajoutée après coup. Dans ce cas, le danger est éliminé et non plus simplement

contrôlé. Dans la plupart des cas, on peut espérer que cela entraîne une réduction du coût global et de la complexité du procédé due à la réduction des systèmes de sécurité et de leur maintenance.

Pour bien comprendre la portée de l'ISD, il est important de rappeler la différence entre la notion de danger et de risque. Le danger définit une propriété intrinsèque à un élément susceptible de produire un dommage sur une cible vulnérable (personne, matériel, environnement). Le risque est quant à lui défini par la combinaison de la probabilité d'un événement accidentel et de la gravité des conséquences sur la cible. Le risque ne peut être changé qu'en changeant le produit ou les conditions de son utilisation.

Différentes stratégies pour le management de la sécurité

Si l'on revient sur l'approche traditionnelle, les différentes étapes des méthodes d'analyse du risque peuvent être résumées de la manière suivante (cf. partie 1.1.4) :

- **Identifier** les dangers,
- **Prévenir** le risque,
- Si la prévention n'est pas possible, alors **contrôler** ou **maîtriser** le risque,
- Pour les cas où ce contrôle ou cette maîtrise pourrait se révéler insuffisants, mettre en place des stratégies d'action pour **limiter** les conséquences.

De manière générale, on peut classer les stratégies de réduction des risques en quatre catégories (Hendershot, 2005) (Faucher, 2000) :

- **Inhérente** : éliminer ou réduire significativement le danger en remplaçant le procédé et/ou les produits par des conditions et/ou des produits qui ne sont pas dangereux ou beaucoup moins dangereux. Par exemple, remplacer un solvant potentiellement toxique et inflammable par de l'eau dans la fabrication des peintures. Ce choix induit une élimination du risque incendie et diminue les expositions aux vapeurs toxiques au niveau du procédé, de l'usine et de manière plus large pour les clients qui utiliseront ce produit.
- **Passive** : minimiser ou contrôler le danger en utilisant des caractéristiques du procédé ou des équipements qui réduisent la fréquence ou les conséquences des accidents sans le déclenchement d'aucun dispositif externe. Par exemple, si une réaction, dont la pression maximum en cas d'emballement se situe autour de 5 bars, est mise en œuvre dans un réacteur pouvant supporter une pression de 10 bars, la pression restera contenue dans l'enceinte du réacteur. Cette approche reste cependant moins solide que la stratégie « inhérente » puisque le danger est ici toujours présent.
- **Active** : contrôler ou limiter les incidents en utilisant des systèmes de contrôle, dispositifs de sécurité et arrêts d'urgence qui après détection de situations dangereuses basculent automatiquement en position adéquate pour placer l'usine en condition de sécurité. Par exemple, un capteur de niveau placé dans une cuve qui provoque l'arrêt de son remplissage en cas de dépassement du seuil de sécurité préalablement défini.
- **Procédurale** : utilisation de procédures opératoires, listes de vérifications administratives, règles à suivre en cas d'urgence et autres systèmes de management pour prévenir les incidents et les détecter assez tôt pour que les opérateurs puissent placer l'usine en condition de sécurité ou réduire l'étendue des dommages en cas d'accident.

Parmi ces stratégies d'action, les approches « inhérente » et « passive » sont généralement considérées comme les plus efficaces et robustes puisqu'elles dépendent des caractéristiques physico-chimiques du système plutôt que de l'intervention d'appareils ou de personnes extérieures au système dont le temps d'action et l'efficacité ne sont pas toujours optimaux. En outre, les mesures actives et procédurales nécessitent une maintenance et un management constant pour s'assurer qu'elles fonctionnent

conformément aux conditions établies au départ. Les politiques de traitement du risque utilisent souvent des stratégies hybrides combinant plusieurs approches.

Barrières et couches de protection

L'application de ces stratégies conduit à la mise en place de « couches » successives de protection plus ou moins éloignées géographiquement du procédé et qui peuvent appartenir à l'une des quatre catégories explicitées plus haut (cf. Figure 1.13) (CCPS, 1996). Une autre représentation permet de visualiser l'écart obtenu entre les risques inhérents au procédé et son impact réel en cas d'incident en fonction de la politique choisie. Sur la Figure 1.14, le risque est atténué au cours de la traversée des différentes barrières aboutissant à un scénario acceptable. L'inconvénient d'un tel dispositif réside dans le fait que ces barrières peuvent présenter des failles. Dans ce cas, le risque résiduel et ses conséquences deviennent beaucoup plus importants (cf. Figure 1.15). Dans le cas d'une prise en compte de la sécurité intrinsèque, ce problème ne se pose pas : le risque inhérent, faible par définition, ne doit pas nécessiter la mise en place de barrières. Ainsi le risque à la source correspond au risque réel présenté par le procédé (cf. Figure 1.16).

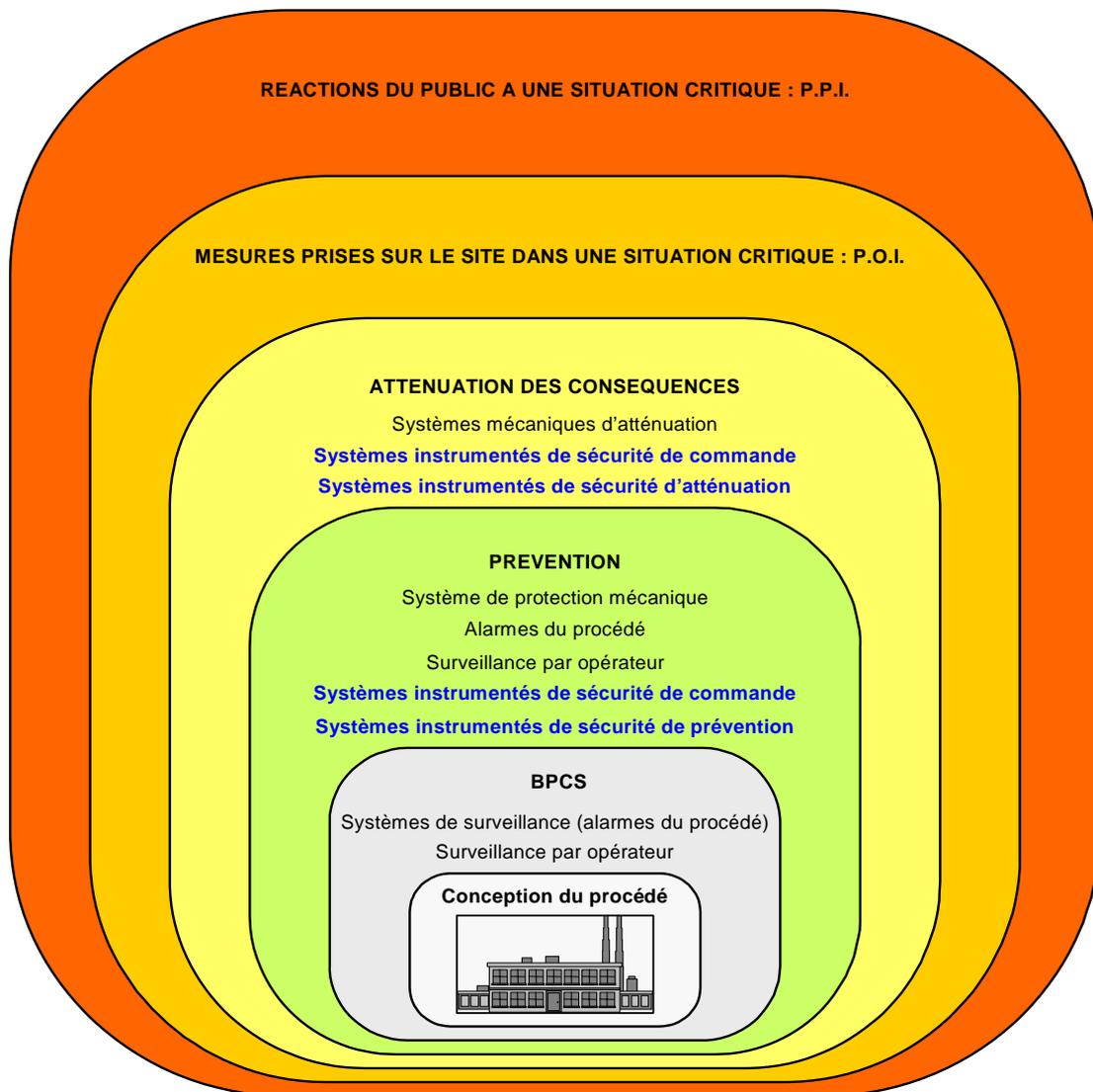
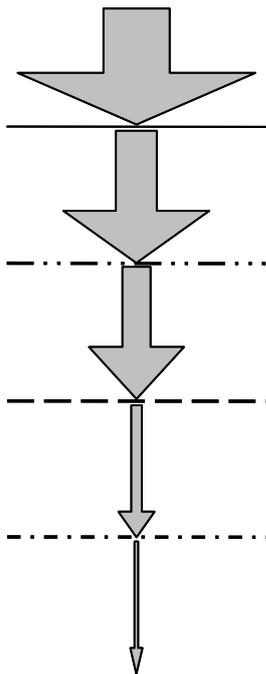


Figure 1.13. Exemples de couches successives de protection pour un procédé chimique

RISQUE POTENTIEL

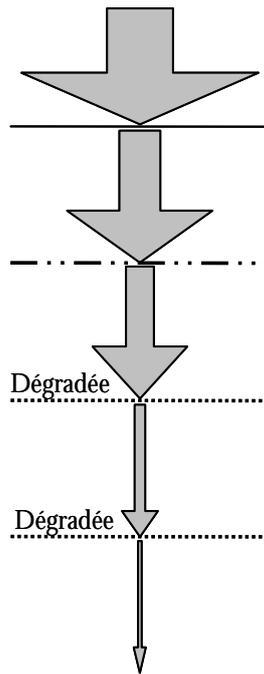


RISQUE RESIDUEL

Barrières de sécurité

Figure 1.14. Barrières de protection pour un procédé

RISQUE POTENTIEL



RISQUE RESIDUEL

Barrières de sécurité

Figure 1.15. Barrières de protection dégradées

RISQUE POTENTIEL



RISQUE RESIDUEL

Pas de Barrières de sécurité

Figure 1.16. Procédé intrinsèquement plus sûr

c) Concevoir un procédé intrinsèquement plus sûr

La « sécurité intrinsèque » est plus une philosophie à adopter plutôt qu'une méthode ou un outil au sens propre. Bien avant de devenir un véritable concept, la prise en compte de l'ISD tenait simplement du bon sens et de l'expérience des ingénieurs en charge des projets de conception des procédés chimiques. Aujourd'hui, bien que l'industrie ait reconnu l'importance de l'ISD et malgré les récentes et nombreuses implications dans ce domaine, il n'existe pas encore de protocole ou procédure formalisés pour aider à l'intégration de la sécurité intrinsèque dans les différentes phases de conception d'un procédé. La prise en compte de l'ISD revient donc à mettre en application les principes de bases énoncés pour la première fois par Kletz (1985).

Ces principes peuvent s'insérer dans l'une des quatre catégories suivantes (CCPS, 1996) :

- **Minimiser** : utiliser de plus petites quantités de produits dangereux,
- **Substituer** : utiliser des matériaux, produits et procédés moins dangereux,
- **Modérer** : réduire le danger par dilution, réfrigération ou d'autres alternatives de procédé pour opérer dans des conditions moins dangereuses,
- **Simplifier** : éliminer les complexités inutiles et concevoir des unités plus simples à gérer.

Consciente des progrès restant à accomplir, la Commission Européenne pour la Sécurité Industrielle a lancé en 1994 un projet, regroupant diverses organisations et entreprises, autour des thèmes suivants :

- Sensibiliser plus largement sur les approches de sécurité intrinsèque et ses bénéfices pour l'industrie des procédés,

- Développer une méthode systématique permettant d'identifier les opportunités offertes pour l'intégration de la sécurité intrinsèque dans le développement et la conception de nouveaux procédés,
- Fournir des exemples d'applications industrielles couronnées de succès afin de mettre en évidence les avantages de la sécurité intrinsèque.

Ce projet a abouti à la création d'un outil, « The INSET Toolkit », (INSIDE, 1997) répondant à ces trois objectifs. Il fournit en particulier un guide méthodologique pour aider les acteurs industriels (chimistes, ingénieurs procédé, responsables,...) à prendre en considération les aspects de sécurité et environnement dans les premières phases de développement d'un procédé ou d'une usine.

Cependant, certains aspects de la méthode restaient à être approfondis et validés sur des cas concrets au moment de sa diffusion (Heikkilä, 1999).

Hendershot (2005) et CCPS (1996) insistent sur le fait que les principes d'ISD peuvent s'appliquer tout au long de la « vie » d'un procédé, depuis sa conception jusqu'à sa mise en service en passant par son utilisation quotidienne. Mais la prise en compte de ces principes est d'autant plus efficace qu'elle intervient tôt dans les phases de démarrage d'un projet (Khan, 2003 ; Heikkilä, 1999).

d) Evaluation du caractère intrinsèquement plus sûr

Comment savoir si les principes de sécurité intrinsèque ont été correctement appliqués ? Comment juger de son efficacité et de sa valeur ajoutée lors des différentes phases d'un projet ? Enfin et surtout, « **comment évaluer le caractère intrinsèquement plus sûr d'un procédé ?** ». Les réponses à ces questions, loin d'être simples, suscitent encore aujourd'hui un vif intérêt. En effet, malgré quelques tentatives, il n'existe pas de méthode unanimement reconnue et appliquée dans l'industrie qui permettent d'évaluer rigoureusement ces différents aspects. Il s'agit d'un domaine encore en phase de développement (Hendershot, 2005).

Malgré tout, un certain nombre d'auteurs a proposé des outils qui consistent pour la plupart à la mise en place d'indices. L'attribution d'un indice à différents procédés, soumis aux mêmes conditions de mise en œuvre, permet de comparer leurs performances en terme de sécurité intrinsèque et d'environnement (ISHE) et d'opter pour le procédé le plus sûr vis-à-vis d'une situation donnée. Khan et al. (2003) présentent l'ensemble des méthodes actuellement disponibles.

Indices de danger et Méthodes d'analyse du risque

Il est possible d'utiliser les méthodes d'analyse de risque (HAZOP, « What-If »,...) pour l'évaluation du caractère intrinsèquement sûr d'un procédé. Comme explicité précédemment, elles permettent d'identifier les dangers inhérents au procédé et de vérifier qu'il ne nécessite pas l'ajout de barrières de sécurité supplémentaires (cas illustré sur la Figure 1.16). Il est également envisageable d'appliquer un autre outil développé dans le cadre de la prévention et le management du risque : les indices de danger. Ces indices évaluent le degré de sécurité d'un procédé en prenant en compte les risques d'explosion et d'incendie (Dow Fire and Explosion Index), les risques liés à la toxicité (Toxicity hazard index) et d'autres facteurs liés aux normes HSE (Suardin, 2005 ; Khan, 2003). Ces indices sont combinés pour obtenir une caractéristique globale du procédé. Pour être menées à bien, ces deux méthodes requièrent cependant une description détaillée de l'installation incluant par exemple le schéma fonctionnel avec localisation des courants, la taille des équipements, la nature des matériaux...C'est le cas par exemple pour la méthode HAZOP. Celles-ci sont donc difficilement applicables lorsqu'il s'agit des premières phases de développement d'un nouveau système.

Outil INSIDE

Parmi les outils fournis par le projet INSIDE (1997), figure le calcul d'un indice permettant de mesurer les performances d'un procédé en fonction des trois critères Sécurité Intrinsèque, Hygiène et Environnement (ISHE). Alors que dans les approches traditionnelles, l'évaluation de ces trois critères se fait de manière indépendante, INSET propose de calculer un indice global regroupant l'ensemble de ces aspects.

Indice Général de Sécurité Intrinsèque (Overall Inherent Safety Index)

Edwards et al. (1993) ont mis en place un indice permettant de choisir le procédé intrinsèquement plus sûr pour une production donnée. Le calcul de cet indice prend en considération sept paramètres liés d'une part aux produits et d'autre part au procédé mis en œuvre : la quantité de produit, l'inflammabilité, le risque d'explosion, la toxicité, la température, la pression et la sélectivité. Après avoir divisé le procédé en plusieurs sections, un premier indice est calculé pour chaque produit et chaque section en fonction des quatre premiers paramètres (quantité, inflammabilité, toxicité et explosion). La même démarche est appliquée au procédé par rapport aux trois derniers paramètres (température, pression, sélectivité). Les indices maximums sont alors combinés au niveau de chaque section, puis au niveau du procédé dans son ensemble pour n'obtenir qu'un seul indice. Le choix s'oriente alors vers le procédé possédant l'indice le moins élevé, correspondant au procédé le plus sûr.

Indice de Sécurité Intrinsèque (Inherent Safety Index)

Heikkilä (1999) a proposé un autre indice, très inspiré de celui décrit précédemment. Les paramètres considérés sont de la même manière classés en deux catégories : les produits d'une part et le procédé d'autre part. La première catégorie décrit les effets des matières premières et autres produits sur la sécurité intrinsèque en considérant : la chaleur de réaction, l'inflammabilité, le risque d'explosion, la toxicité, la corrosivité et les incompatibilités produit/produit. La deuxième catégorie décrit les effets du choix des équipements et des conditions de mises en œuvre du procédé sur la sécurité intrinsèque en considérant : la quantité de produit, la température et la pression du procédé, le type d'équipement et la structure du procédé. Les deux indices obtenus (produits et procédé) sont sommés pour obtenir un seul indice de sécurité intrinsèque.

Indice de Sécurité Intrinsèque incluant une logique floue

Gentile et al. (2001) ont tenté d'améliorer le modèle de Heikkilä (1999) en corrigeant les aspects liés à la subjectivité de la méthode. En effet, la gamme de valeurs (au maximum comprise entre 0 et 5) et l'importance relative de chaque sous-indice ont été établies à partir de l'analyse de sept experts de la sécurité dans divers domaines, puis corrigées d'après l'appréciation des auteurs.

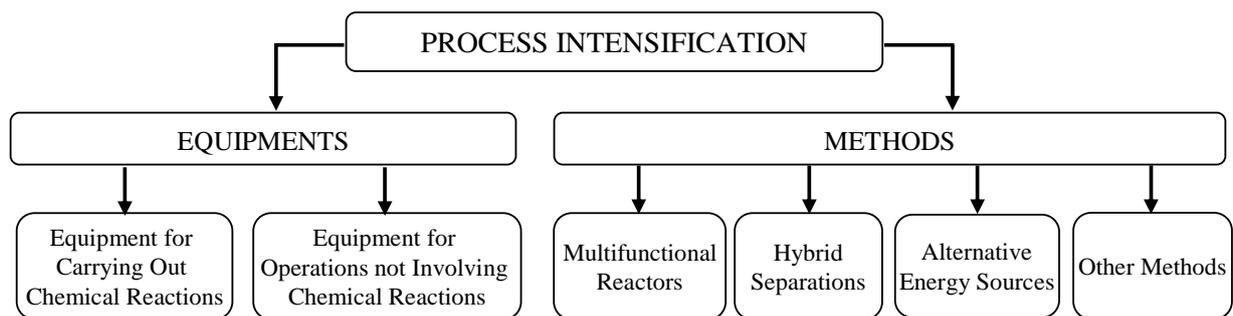
e) Conclusion

Même si l'importance de la sécurité intrinsèque a largement été reconnue, en particulier par les autorités et l'industrie, les outils et méthodes disponibles à l'heure actuelle ne permettent pas encore une pratique quotidienne aisée (Khan, 2003). Si certains aspects restent à être approfondis, l'ISD représente tout de même l'un des enjeux majeurs de l'industrie chimique. Elle ouvre en outre de nouvelles perspectives : la conception de procédés intrinsèquement plus sûrs pourrait changer la nature même des usines chimiques. En effet, les limites technologiques des réacteurs batch ne pouvant être repoussées indéfiniment, une alternative consisterait à concevoir de tous nouveaux équipements capables à la fois d'accroître de manière significative la sécurité et de conserver les mêmes capacités de production. Comme pour répondre à ces attentes, un autre courant s'attache à développer de nouvelles solutions technologiques : il s'agit de l'Intensification des Procédés.

1.2 INTENSIFICATION DES PROCÉDES

1.2.1 INTRODUCTION A L'INTENSIFICATION

La forte croissance des industries chimiques enregistrée autour des années 70 finit par atteindre ses limites. Au début des années 80, Colin Ramshaw, ingénieur au sein du groupe ICI, alerte son entreprise sur l'augmentation considérable des coûts engendrés par la maintenance des installations en comparaison des profits perçus. Pour contrecarrer ce phénomène, il préconise le remplacement des unités en place par des procédés plus compacts en vue de réduire la dimension et le nombre des équipements et ainsi diminuer le coût global de production. Suite à ses remarques, ICI développa la technologie HiGee (Ramshaw, 1983), qui utilise une force centrifuge élevée pour accélérer le transfert de matière et obtenir une séparation efficace des deux phases d'un système (liquide/liquide ou liquide/vapeur). Après des essais concluants, les colonnes de distillation furent remplacées par des équipements de plus petite taille. C'est à cette occasion qu'apparaît pour la première fois le terme d'« Intensification des Procédés ». Quelques années plus tard, lors de l'ouverture de la première conférence internationale sur l'intensification des procédés, Ramshaw (1995) formulera une des premières définitions de ce concept comme étant « une stratégie d'action et de développement, dans le but de réduire de manière significative la taille d'un procédé tout en conservant la même capacité de production ».



Examples

Spinning Disk Reactor	Static Mixers	Reverse-flow reactor	Membrane Absorption	Centrifugal Fields	Supercritical Fluids
Static Mixer Reactor (SMR)	Compact Heat Exchangers	Reactive Distillation	Membrane Distillation	Ultrasounds	Dynamic (Periodic) Reactor Operation
Static Mixing Catalysts (KATAPAKs)	Microchannel Heat Exchangers	Reactive extrusion	Adsorptive Distillation	Solar Energy	
Microreactors	Centrifugal Absorber	Membrane Reactors		Microwaves	
Heat Exchange reactors (HEX)		Fuel Cells		Plasma Technology	

Figure 1.17. Liste des équipements et méthodes faisant partie de l'intensification des procédés

Depuis, ce concept a largement été repris et il existe à ce jour plusieurs définitions et visions de l'intensification. En effet, pour beaucoup l'intensification des procédés ne se borne pas à une simple diminution de la taille mais englobe tous les développements de nouveaux appareils ou techniques qui apportent un progrès significatif par rapport aux modes de production actuels (Stankiewicz, 2000).

Ces progrès peuvent engendrer non seulement une diminution de la taille mais également une baisse de la consommation d'énergie et de la production de déchets, etc... La Figure 1.17 offre un panorama non exhaustif des équipements et méthodes couramment inclus dans le domaine de l'intensification.

Ce diagramme permet de visualiser l'étendue des applications qui trouvent parfaitement leur place dans le domaine de l'intensification. Il peut s'agir, pour une part, de nouveaux équipements dans lesquels on retrouve généralement une intensification des mélanges, transferts de matière et/ou de chaleur. Mais cela concerne également l'utilisation de nouvelles formes et sources d'énergie comme les ultrasons (Nii, 2005), des solvants supercritiques, de séparations hybrides ou la combinaison de plusieurs fonctionnalités intégrées en une seule opération. Toutefois ces deux aspects ne sont pas totalement cloisonnés et le développement de nouvelles méthodes nécessite dans certains cas la création de nouveaux équipements et vice versa. Ainsi, les innovations relativement anecdotiques dans les premiers temps, se sont énormément diversifiées et multipliées au cours de ces dernières années faisant de l'intensification des procédés une discipline à part entière et reconnue du génie chimique (Tsouris, 2003 ; Walpot, 2003).

1.2.2 LES EXEMPLES INCONTOURNABLES DE L'INTENSIFICATION

Parmi les exemples précurseurs de l'intensification des procédés, on cite souvent des innovations ayant pris place au sein même de l'industrie chimique (Stankiewicz, 2002). L'un des plus anciens et des plus connus reste le procédé développé à la fin des années 70 par l'entreprise Eastman Chemical qui consiste à regrouper le processus de réaction et de séparation dans une même colonne pour l'estérification du méthanol par l'acétate de méthyle et qui permet de réduire le nombre d'équipements de 28 à 3 (Siirrola, 1995). Il s'agit alors de la première apparition de la notion de distillation réactive, aujourd'hui largement connue et étudiée (Stankiewicz, 2003a). Dans le même ordre d'idée, le premier mélangeur statique qui marqua une avancée considérable dans les techniques de mélange et qui est aujourd'hui largement répandu dans l'industrie, a été breveté par la compagnie Shell (Taber, 1959) et commercialisé avec succès par Sulzer. D'autres applications ont aussi fait leurs preuves dans le domaine de la chimie fine ou pharmaceutique. La société DSM a installé avec succès un nouveau type de « réacteur monolithique en ligne », (réacteur continu rempli d'un catalyseur structuré) à la place d'un procédé conventionnel constitué par un mélangeur discontinu et un réacteur à lit fixe. Cette modification a permis de diviser par deux la taille de l'installation et le volume du milieu réactionnel (Stankiewicz, 2001).

Des ouvrages (Stankiewicz, 2003b), de nombreuses publications (Künzle, 2003 ; Mackley, 2003 ; Tarbro, 2003) font régulièrement le point et permettent de suivre l'évolution des progrès dans ce domaine. On retiendra que le dénominateur commun à toutes ces inventions peut se résumer en deux termes essentiels : **Innovation** et **Impact Significatif**. Il n'est donc plus question d'optimiser, d'améliorer ou d'ajuster des installations déjà en place mais bien de procéder à un changement des équipements, des procédés et des voies de production actuelles.

Une avancée remarquable en terme de réduction de taille a été obtenue avec la fabrication de micro-technologies dédiées aux applications du génie chimique. En effet, depuis quelques années, grâce aux savoir-faire de la microélectronique, on assiste à l'émergence de dispositifs miniatures capables de reproduire les opérations unitaires des procédés chimiques. Ainsi, des micro-réacteurs, des micro-mélangeurs, des micro-séparateurs, des micro-échangeurs de chaleur ont été mis au point jusqu'à aujourd'hui (Charpentier, 2005). Grâce à leur très faible dimension de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de millimètres, ces objets micro structurés sont caractérisés par des canaux de petites dimensions et un rapport surface sur volume extrêmement important : celui-ci est compris entre

10000 et 50000 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ alors que dans des réacteurs conventionnels cette valeur est de l'ordre de 100 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ et peut atteindre dans certains cas rares 1000 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ (McGovern, 2006). Ce rapport surface sur volume important permet un apport ou une évacuation de la chaleur extrêmement rapide et efficace. En outre, le coefficient de transfert thermique étant inversement proportionnel au diamètre des canaux, on arrive facilement à des valeurs du coefficient de transfert de l'ordre de 10 $\text{kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ dans les micro-technologies (Jähnisch, 2004). Ceci représente un gain considérable comparé aux performances des échangeurs de chaleur actuels. De plus, les processus de mise en contact et de mélange entre deux fluides réactifs sont particulièrement accélérés du fait de la très faible dimension des canaux.

Longtemps portée sur la caractérisation des écoulements et des mélanges, la recherche s'applique depuis quelques années à étudier la faisabilité de la transposition de réactions chimiques dans des micro-réacteurs. En effet, en contrôlant mieux les transferts de matière et de chaleur, les réactions secondaires parasites peuvent être supprimées, permettant ainsi une importante sélectivité et l'obtention de produits de très grande pureté (Commenge, 2004). Ce type de réacteurs offre donc des conditions totalement nouvelles de fonctionnement jusqu'alors non applicables dans des réacteurs de grande taille. Certains y voient une possibilité de remplacer les réacteurs batch et de parvenir à la réalisation d'usines miniatures (Costello, 2004) : produire à plus petite échelle mais en continu des produits de meilleure qualité dans des conditions plus sûres, rentables et efficaces. Pour cela, il faudrait reproduire et mettre un grand nombre de micro-réacteurs en série ou en parallèle (Charpentier, 2002). Il s'agit d'une vision bien optimiste de la réalité et cette orientation reste difficilement envisageable. En effet, la taille réduite des micro-canaux rend difficile la réalisation d'une production à échelle industrielle, même en envisageant une mise en série des réacteurs. Cependant, les caractéristiques de ces objets multi-échelles sont aujourd'hui mis à profit pour d'autres applications essentielles : études cinétiques, étude de réactions complexes, analyses chimiques et biologiques. De manière générale, les micro-réacteurs sont considérés comme des outils adaptés au développement rapide des procédés : développement de nouveaux produits, acquisition rapide de données cinétiques et physico-chimiques, notamment pour des systèmes très rapides difficilement caractérisables à échelle macro.

Toutefois, il existe quelques cas pour lesquels les micro-réacteurs sont utilisables en mode de production. Par exemple, plusieurs organisations étudient la possibilité d'utiliser les micro-réacteurs pour le reformage et la génération d'hydrogène dans les piles à combustibles (Tsouris, 2003). D'autre part, des micro-réacteurs sont testés pour des réactions très difficiles ou extrêmement dangereuses à mettre en œuvre dans les réacteurs macroscopiques : c'est le cas par exemple de la fluorination directe de composés aromatiques (Charpentier, 2002). En effet, plus que toute autre technologie, les micro-appareils intègrent logiquement les fonctions de sécurité intrinsèque : les très faibles quantités de produits mis en œuvre en continu limitent considérablement le risque. En cas d'emballement thermique, la situation peut être maîtrisée et les conséquences minimales.

Il s'agit donc clairement d'une des applications phares de l'intensification des procédés. Mais bien qu'extrêmement utiles, il a été admis que ces micro-réacteurs ne pourront pas constituer à eux seuls les installations de production des usines chimiques. Une alternative consiste à développer des appareils de plus grande taille conservant certaines de leurs caractéristiques : production en continu, intensification des mélanges et/ou transferts thermiques. Des efforts sont actuellement mis en œuvre pour étudier le passage d'une taille micro à une taille milli en gardant la même technologie et vérifier qu'il est possible de garder les mêmes performances. Cependant, de nombreuses questions subsistent puisqu'il s'avère que les modèles physico-chimiques peuvent être sensiblement différents selon l'échelle considérée. Une solution se rapproche de ces tentatives : le développement d'appareils continus et multifonctionnels qui permettent d'obtenir l'intensification attendue : on parle alors de réacteurs continus intensifiés.

1.2.3 LE CAS DES REACTEURS CONTINUS ET INTENSIFIES

On regroupe sous le terme réacteurs continus intensifiés, des réacteurs continus présentant un écoulement de type piston avec une intensification des capacités de mélange et/ou de transfert thermique. De nombreux appareils développés récemment dans le monde de la recherche et de l'industrie peuvent s'insérer dans cette catégorie. Leur principale caractéristique commune est d'intégrer en un seul appareil plusieurs fonctionnalités. Mais il suffit de rechercher des exemples concrets pour se rendre compte de la diversité des solutions technologiques proposées (Cabassud, 2004). C'est pourquoi, on limitera notre étude aux réacteurs continus intensifiés de type réacteurs/échangeurs.

1.2.3.1 Intensification thermique

Un des objectifs affichés pour le développement des réacteurs continus intensifiés est de remplacer à moyen terme les procédés batch ou semi-batch notamment en raison des verrous technologiques qu'ils présentent en matière de sécurité. L'une des caractéristiques fondamentales à améliorer est donc la capacité de ces nouveaux réacteurs à évacuer la chaleur produite lors de la mise en œuvre de réactions chimiques exothermiques. La solution consiste à intensifier les échanges thermiques entre le milieu réactionnel et le fluide utilité (Luo, 2003). Le développement des nouvelles technologies de réacteurs continus intensifiés va en ce sens. En outre, la comparaison entre différentes technologies de réacteurs (cf. Figure 1.18) fait clairement apparaître un net avantage des réacteurs/continus intensifiés (ici un réacteur-échangeur à plaque) en particulier pour les performances thermiques et le rapport surface sur volume (Trambouze, 2002).

Appareils	Réacteurs compacts continus/intensifiés	Réacteur tubulaire continu	Réacteur avec échange externe	Réacteur agité discontinu
Schéma de principe				
Performances thermiques h (W.m ⁻² .K ⁻¹)	5000	500	1000	400
Temps de séjour maximum	quelques minutes	quelques minutes	quelques heures	quelques heures
Compacité de l'appareil [S/V] (m ² .m ⁻³)	800	400	10	2,5
Facteur d'intensification [hS/V] (kW.m ⁻³ .K ⁻¹)	4000	200	10	1

Figure 1.18. Comparaison des performances pour différents types de réacteurs (Trambouze, 2002)

De ce point de vue, si l'on compare les coefficients d'échange généralement estimés pour des réacteurs double-enveloppe de l'ordre de 200 W.m⁻².K⁻¹, à ceux que l'on peut atteindre pour un échangeur à plaques de l'ordre de 10000 W.m⁻².K⁻¹, on observe qu'il existe une marge très importante. Il apparaît donc tout à fait raisonnable de considérer que les capacités de transfert thermique sont largement améliorées par rapport aux réacteurs discontinus.

D'autre part, le rapport surface/volume pour un réacteur de type cuve agitée est faible et ce d'autant plus que l'on augmente la taille des appareils (on peut considérer qu'il évolue de façon inversement

proportionnelle au diamètre du réacteur). Pour un appareil de type échangeur/réacteur, ce rapport devient nettement meilleur.

L'utilisation d'un échangeur/réacteur permet donc d'envisager une élimination de la chaleur produite par les réactions exothermiques d'une façon beaucoup plus efficace que dans les réacteurs batch ou semi-batch. Les réactions pourront alors être mises en œuvre selon des modes opératoires totalement redéfinis autorisant une mise en contact des réactifs beaucoup plus rapide (coulée accélérée tendant vers le batch pur), une moins grande dilution des réactifs (le rôle de tampon thermique du solvant n'étant plus nécessaire) et des niveaux de température plus élevés. L'ensemble de ces points permettra d'accélérer les cinétiques et ainsi de réduire les temps de réaction.

Dans certains cas, les propriétés thermodynamiques des constituants (point d'ébullition notamment) limitent les augmentations de température possibles. On peut alors envisager de changer la pression pour modifier ces propriétés. Il est donc nécessaire de concevoir des appareils supportant de travailler sous pression de façon à accroître les gammes de conditions opératoires.

1.2.3.2 Ecoulement et mélange

Du point de vue de l'écoulement, il est nécessaire de mettre au point des appareils qui assurent un écoulement parfaitement piston. Un effort important doit donc être consacré à la définition du garnissage interne de l'échangeur/réacteur pour obtenir un tel écoulement. L'appareil ne doit pas faire apparaître de zones mortes dans lesquelles il pourrait y avoir accumulation de réactifs, ce qui serait problématique du point de vue du rendement et de la sélectivité, mais surtout du point de vue de la sécurité lors de la mise en œuvre de réactions présentant des réactions secondaires pouvant conduire à des emballements thermiques.

D'autre part, il est important de définir des géométries d'écoulement qui permettent un mélange rapide entre les différents constituants. Dans le cas d'une réaction en milieu homogène, il est nécessaire que l'on obtienne quasi instantanément une situation de mélange homogène et identique sur toute la section de l'écoulement.

Dans le cas de réactions se déroulant en milieu diphasique (liquide-liquide, gas-liquide), un point important concerne l'évolution de la phase dispersée lors de son écoulement le long de l'appareil. Le mode d'injection de la phase dispersée doit permettre de générer une population d'inclusions contrôlées. Du fait de la nécessité de ne pas trop limiter les temps de séjours, les vitesses de circulation seront réduites et on peut raisonnablement envisager que les énergies mises en jeu conduiront certainement à une très faible modification de la population d'inclusions le long du réacteur. La maîtrise de l'injection est donc dans ce cas une étape déterminante et pose des problèmes à la fois technologiques et scientifiques.

1.2.3.3 Exemples de réacteurs continus/intensifiés

La présentation de plusieurs technologies de réacteurs continus/intensifiés de type réacteur/échangeur permet de constater la diversité des solutions proposées :

a) Réacteur HEX

Le réacteur HEX (Phillips, 1997) est un appareil, qui combine les fonctions d'un réacteur chimique et d'un échangeur de chaleur.

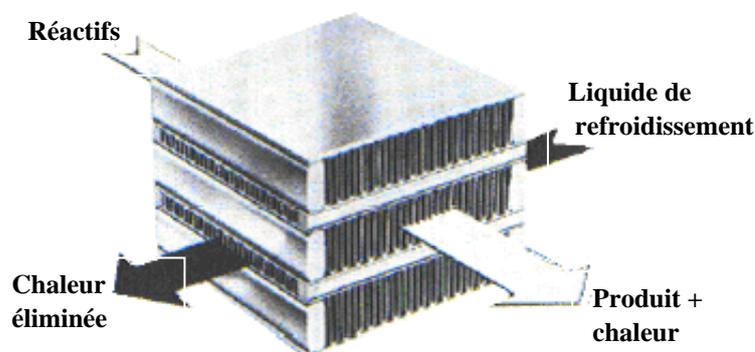


Figure 1.19. « Réacteur/échangeur » de type HEX

La technologie du réacteur HEX offre potentiellement beaucoup d'avantages tels que sélectivité et rendement améliorés, économie dans les coûts et l'énergie, moins d'incidences sur l'environnement, et une meilleure sûreté. L'économie d'énergie peut être apportée par plusieurs mécanismes, non seulement directement (le réacteur lui-même peut présenter un meilleur rendement) mais également indirectement (par exemple les améliorations du rendement ou de la sélectivité de la réaction conduisent à une économie d'énergie en aval). Cependant, l'économie d'énergie réalisée peut être limitée par des facteurs intrinsèques au procédé (thermodynamique/cinétique).

Les réacteurs HEX non catalytiques présentent des avantages pour réaliser des réactions exothermiques rapides en phase liquide, comme solution alternative aux réacteurs agités. La technologie a été développée pour des systèmes en phase liquide, puis elle a ensuite été appliquée pour des systèmes en milieu gaz-liquide.

Les réacteurs HEX catalytiques sont aussi intéressants pour la mise en oeuvre de réactions en phase gazeuse. L'intérêt le plus évident semble exister pour les réacteurs HEX combinés qui couplent thermiquement la combustion catalytique avec une réaction fortement endothermique, comme alternative à l'utilisation d'un four. Cependant, l'application à des procédés à grande échelle reste un objectif à long terme. Les techniques de catalyse, la vie du catalyseur, et la conception de dépôt sur le réacteur HEX sont les problèmes principaux à résoudre.

Bien que des réacteurs HEX soient basés sur une technologie éprouvée (CHEs), il reste beaucoup d'obstacles à surmonter avant qu'ils ne soient acceptés dans l'industrie chimique de façon généralisée. Citons les problèmes d'encrassement et de raccordement, la corrosion, la conception et le remplacement du catalyseur, la fabrication d'unités pour des températures de procédés élevées et des applications à grande échelle, ainsi que les coûts d'investissement.

b) Mélangeurs statiques

Les technologies continues de type mélangeurs statiques ont été utilisées avec succès dans l'industrie pétrolière mais leur application à la fabrication d'ingrédients pharmaceutiques actifs (APIs), ou intermédiaires de chimie fine est restée très limitée (Brechtelsbauer, 2001).

Les mélangeurs statiques sont des éléments destinés à être insérés dans des réacteurs, leur fonction étant d'assurer une bonne qualité de mélange. Ils sont constitués de lames obliques, divisant le flux principal en plusieurs flux parallèles. La perte de charge est faible, et l'énergie de mélange est fournie par l'écoulement même du fluide.

Les avantages attendus sont :

- Un faible volume de rétention,
- Une faible consommation énergétique (faible perte de charge),
- Un temps de séjour homogène (peu de rétro-mélange ou de « by-pass »).

La qualité du mélange dépend :

- du régime d'écoulement (laminaire ou turbulent),
- du rapport de débits des composants à mélanger : plus le rapport des débits est grand, plus le mélange est difficile,
- du nombre d'éléments de mélange.

Les mélangeurs statiques peuvent être utilisés pour :

- Le mélange de liquides peu visqueux, visqueux ou de viscosités éloignées,
- Le mélange de gaz,
- La dispersion d'un gaz ou d'un solide dans un liquide, ou de liquides non miscibles de viscosités éloignées,
- Le mélange de solides,
- Le lavage de gaz par un liquide,
- Eventuellement l'échange thermique.

Dans ce dernier cas, les mélangeurs statiques peuvent être utiles

- en insérant des éléments mélangeurs à l'intérieur de tubes d'échangeurs,
- en faisant circuler un fluide caloporteur à l'intérieur des éléments même du mélangeur statique.

Citons quelques applications dans ce domaine :

- refroidissement de résines,
- réacteurs de polymérisation,
- réactions avec catalyseur dispersé,
- réactions avec contrôle rigoureux de la température et du temps de séjour.

c) Réacteur CSE-XR

Le CSE-XR (Fluiditec, 2006) est un cas particulier de mélangeur statique dont l'importante capacité en transfert thermique ainsi que son excellente performance en terme de mélange en flux laminaire, permettent d'envisager son emploi comme échangeur de chaleur ou comme réacteur, notamment en polymérisation. Étant donné que l'effet mélangeur transversal et le renouvellement superficiel sont techniquement maîtrisés, il convient aussi bien pour des réactions chimiques tempérées que pour des procédés thermiques (réchauffement ou refroidissement) sur des fluides à haute viscosité.

En outre, le réacteur Fluiditec CSE-XR se distingue par son comportement piston et une importante faculté à mélanger sur une faible longueur installée.

Le mélangeur-échangeur thermique CSE-XR ouvre de nouveaux horizons en tant que réacteur et peut satisfaire les exigences des utilisateurs. Il peut être utilisé pour des réactions tempérées sur des fluides

de haute viscosité comme par exemple les polymérisations. En effet, pour ces réactions, une grande efficacité de mélange et une répartition étroite des temps de séjour sont nécessaires alors que de la chaleur doit être apportée ou éliminée.

Il peut également être envisagé pour des réactions chimiques rapides sur des fluides à basse viscosité avec apport de chaleur et une régulation thermique précise.



Figure 1.20. Mélangeur/échangeur thermique CSE-XR

d) Le réacteur OBR

Le réacteur OBR (Oscillatory Baffled Reactors) se compose généralement d'une colonne ou d'un tube contenant des chicanes périodiquement espacées (Ni, 2004). Un mouvement oscillant est superposé à l'écoulement provoquant ainsi des pulsations au sein du milieu réactionnel. Le mélange dans un OBR est complètement différent de celui dans une cuve agitée : il s'avère beaucoup plus uniforme, car l'intensité du mélange radial est semblable à celle du mélange axial. Chaque chicane, autour de laquelle agissent des boucles de recirculation, agit efficacement en tant que réacteur agité continu. Ce réacteur est particulièrement intéressant pour réaliser des réactions de polymérisation. En effet, il permet de former en continu une suspension uniforme de gouttes de monomères dans la phase continue. Ce facteur est très important si l'on veut éviter la coalescence et obtenir une distribution de taille monodisperse des polymères. Ici, la taille des polymères est contrôlée en réglant l'amplitude ou la fréquence des oscillations. Lors de la polymérisation de l'acrylamide, moins de 4 % de fines particules étaient obtenues dans la colonne, pour plus de 10 % dans un réacteur « batch » (Ni, 2003). De manière plus générale, les essais ont été étendus à des synthèses de chimie fine (production de colorant) en milieu diphasique (liquide-liquide) (Stronestreet, 1999). Cette technologie permet donc de mettre en œuvre des réactions en mode continu dans des colonnes ayant un rapport longueur sur diamètre beaucoup moins important que les réacteurs pistons continus puisque les débits nécessaires pour assurer un brassage et un écoulement piston sont plus faibles.

La Figure 1.21 montre un exemple d'appareil industriel possédant des diamètres de tube de 40 et 80 mm, chaque tronçon mesurant 2 m de long. Le chemin total d'écoulement est de 70 m assurant un temps de séjour de l'ordre de 2 heures.

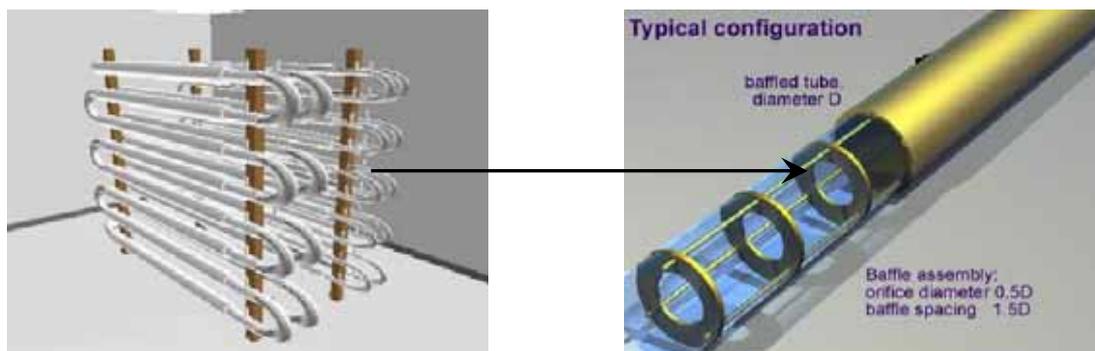


Figure 1.21. Vues d'un réacteur OBR

e) Le SDR

Le Spinning Disc Reactor (SDR) (Oxley, 2000 ; Bandelier, 1997 ; Jachuck, 1997) se compose d'un disque horizontal incliné, logé dans une chambre fermée et mis en rotation par un moteur à air (cf. Figure 1.22). Les alimentations liquides sont introduites au centre du disque et entraînées rapidement vers ses extrémités en formant un film mince (100-200 μm). Les liquides sont alors récupérés par des collecteurs situés à la périphérie. Sous l'influence de la force centrifuge, des ondulations se forment au sein du fluide, générant ainsi un très bon transfert thermique entre le fluide et le disque, qui peut-être chauffé ou refroidi et un très bon transfert de matière entre le fluide et l'atmosphère ambiante y compris pour des fluides à très forte viscosité. Ceci est également favorisé par l'importance de la surface du film sur le disque comparé à son volume. Les ondulations produisent également un très bon mélange local et permettent d'obtenir dans la plupart des cas un écoulement presque parfaitement piston. Le temps de séjour de ces appareils est de l'ordre de la seconde (gamme comprise entre 0,02 s à 5 s).

La vitesse de rotation du disque peut aller jusqu'à 5000 $\text{tour}\cdot\text{min}^{-1}$. Le diamètre des disques varie entre 15 cm (échelle laboratoire) et 1 m (échelle production). Le coefficient de transfert thermique quant à lui est de l'ordre de $18 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ (Boodhoo, 2001), et de manière plus générale ce coefficient est 5 à 10 fois supérieur à ceux des échangeurs de chaleurs traditionnels.

Ces caractéristiques font du SDR, un réacteur idéal pour mettre en œuvre des réactions rapides (temps de réaction allant de 1 s à 5 min) et exothermiques ainsi que des réactions limitées par le transfert de matière. Il s'agit donc d'une alternative particulièrement intéressante pour les réactions de polymérisation dont les réactifs et produits peuvent présenter une très forte viscosité. L'utilisation de SDR constitué de plusieurs disques en cascade a permis de diminuer considérablement le temps de réaction et augmenter la qualité des produits comparativement aux résultats obtenus dans un réacteur batch (Boodhoo, 2000). Le SDR a également prouvé son efficacité pour d'autres applications :

- Réactions en milieu diphasique (liquide/liquide, solide/liquide, liquide/gaz) limitées par les transferts entre phases (aire interfaciale importante),
- Production de produits solides (contrôle de la granulométrie) (Brechtelsbauer, 2001),
- Milieux visqueux pouvant aller jusqu'à 10 Pa.s.

Le SDR marche en mode continu. De plus, les temps de résidence court et les faibles quantités de produits mis en œuvre écartent les risques d'emballement thermique et participent à faire évoluer le caractère intrinsèquement plus sûr des procédés de fabrication faisant appel à cette technologie. Un système de refroidissement est prévu pour abaisser la température du milieu réactionnel après qu'il soit sorti du disque.

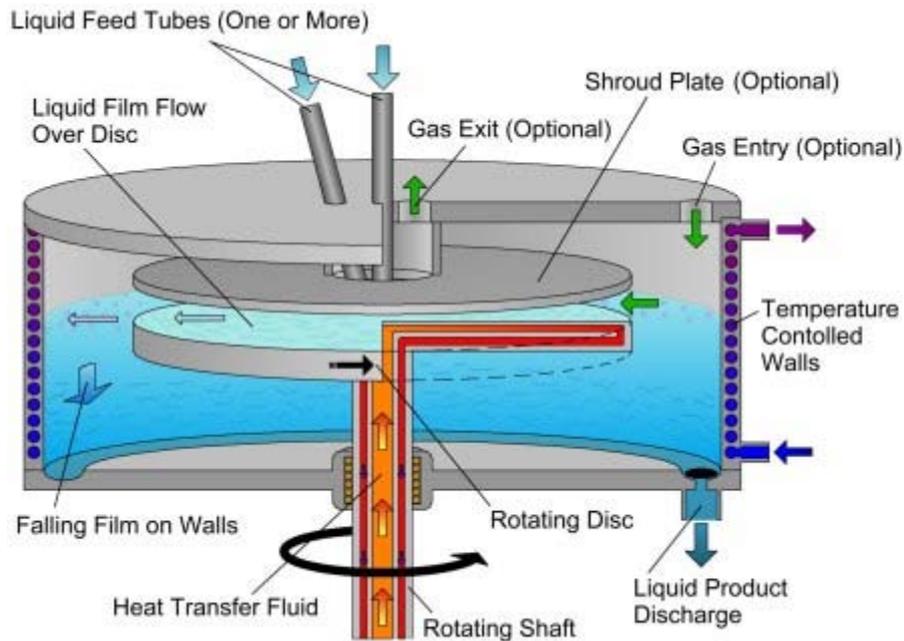


Figure 1.22. Schéma de principe d'un Spinning Disc Reactor

f) Réacteur/échangeur OPR

L'OPR (Prat, 2005) est fondé sur une technologie Alfa-Laval, initialement dédiée à l'échange thermique. Il consiste à insérer des plaques de réaction au sein d'une technologie d'échangeur de chaleur à plaques. Sur la Figure 1.23 sont représentés trois blocs séparés par des plaques où circulent les fluides caloporteurs.

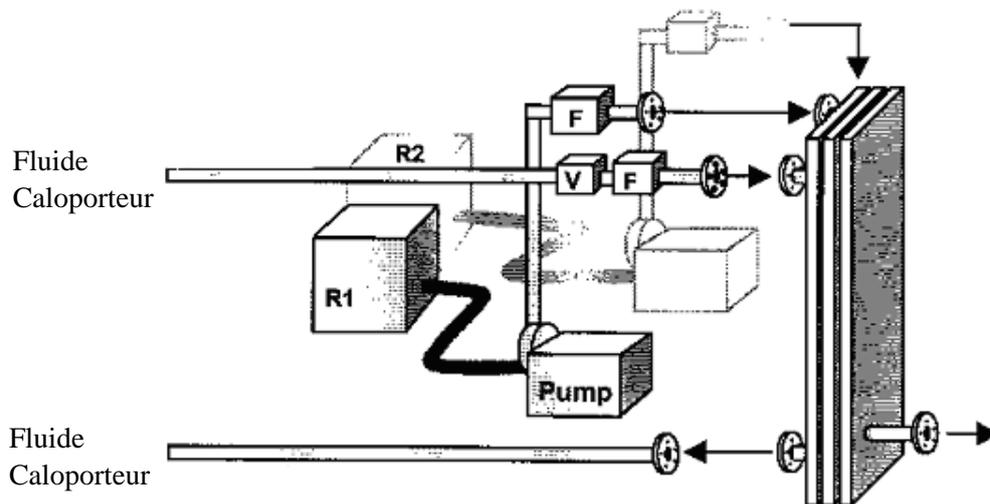


Figure 1.23. Schéma de principe d'un « réacteur/échangeur » OPR

Il s'agit d'un des tous premiers réacteurs/échangeurs à plaques de ce type. Cet appareil fait l'objet d'une description précise dans le Chapitre 3.

1.2.4 AVANTAGES ET BARRIERES DE L'INTENSIFICATION : LES ENJEUX DE LA SECURITE

De nombreuses publications s'attachent à mettre en opposition les avantages et les barrières de l'intensification des procédés. Malgré l'engouement suscité par ces nouvelles technologies, on peut légitimement se poser la question de savoir si elles trouveront finalement leur place au sein de l'industrie.

1.2.4.1 Avantages de l'intensification

Comme on a déjà pu le constater au fil des paragraphes précédents, l'intensification des procédés est synonyme d'innovation et de progrès. Le développement de nouvelles méthodes et techniques de production est susceptible d'apporter des bénéfices incontestables et ouvre de nouvelles perspectives par rapport aux modes de production conventionnels comme par exemple : une diminution des coûts de fonctionnement, une augmentation de la sécurité, un gain de place due à l'échelle réduite des nouveaux procédés, un meilleur contrôle de ceux-ci, un passage à l'industrialisation et à la commercialisation plus facile et une meilleure image de l'entreprise (Stankiewicz, 2002).

Le premier avantage apporté par le développement de procédés intensifiés réside dans la possibilité de réduire de manière considérable la taille des procédés de fabrication. On rappelle que c'est la motivation première qui a poussé Ramshaw (1983) à lancer le concept d'intensification et que cette diminution de taille devait avoir pour effet de réduire le coût global des installations. En effet, ce bénéfice n'est pas négligeable lorsqu'on considère que les équipements représentent en moyenne 20 % du coût global d'un système de production (Ramshaw, 2001). La réduction de taille des procédés devrait également entraîner une diminution des besoins en énergie et donc une autre source d'économie.

D'autre part, dans le domaine de la chimie fine et pharmaceutique, l'intégration de nouvelles technologies pourrait réduire considérablement le temps de mise sur le marché de nouveaux produits. Dans le cas de l'utilisation de procédés continus, il serait possible d'implanter des appareillages semblables dans les laboratoires de recherche et les unités de fabrication ce qui permettrait d'accélérer le passage entre la mise au point de nouveaux composés, leur production et leur commercialisation. Stankiewicz (2002) met en avant le fait qu'avec un débit de fluide de seulement 1 ml.s^{-1} , les tonnages peuvent atteindre jusqu'à 30 tonnes par an, ce qui, en terme de productivité, est largement suffisant pour ce type d'industrie. Dans tous les cas, cette pratique permettrait d'augmenter leur réactivité, leur flexibilité et leur performance face à la demande fluctuante du marché (Green, 1998).

Du point de vue économique, l'intensification de procédés semble donc une alternative intéressante pour l'industrie. Mais pour les acteurs de la sécurité, l'enjeu majeur repose sur les possibilités offertes par les récents développements de l'intensification, d'appliquer de manière concrète les notions de sécurité intrinsèque.

Les enjeux de la sécurité

La raison principalement évoquée pour justifier le gain de sécurité sur un procédé intensifié, est également la réduction de taille (Hendershot, 2000). En effet, la minimisation de la taille des équipements couplée à un fonctionnement continu permet pour l'essentiel de réduire le volume du milieu réactionnel. Ainsi, en cas de dérive, les conséquences de l'explosion du réacteur seront moins importantes que dans des réacteurs discontinus classiques.

De plus, la minimisation de la taille des équipements couplée à des transferts intensifiés, permet de limiter l'utilisation de produit dangereux. En effet, l'amélioration des transferts thermiques dans les appareils permet de travailler à des conditions de température et de pression plus élevées et/ou des concentrations de réactifs plus importantes. Ceci a pour avantage de pouvoir limiter la quantité de solvant et diminuer considérablement la quantité de produit inflammable sur le site de production. Ceci est moins vrai dans le cas où on travaille avec des produits purs : en effet une simple transposition de batch à continu ne change pas le tonnage désiré.

La conception de procédés miniaturisés et continus permet d'autre part d'envisager de produire en ligne des intermédiaires instables. Placé en milieu de chaîne, ce type de réacteurs serait capable de produire à la demande la quantité de produit désirée. Cela limite le stockage de produits dangereux. Un exemple peut être la fabrication du phosgène. Dans le même ordre d'idée, des mini-usines de production en ligne pourraient être délocalisées sur certains sites et limiter le transport de matières dangereuses.

Les procédés intensifiés sont donc par définition des procédés intrinsèquement plus sûrs car de par leur nature, il semble pouvoir réduire le danger à la source.

Les avantages de l'intensification ne sont plus à prouver. Mais suffiront-ils à garantir l'acceptation et l'intégration de l'intensification dans les procédés de l'industrie chimique ? De nombreux obstacles restent à franchir.

1.2.4.2 Limites et points faibles de l'intensification des procédés

« Est-ce que l'industrie chimique, et plus généralement, les industriels sont prêts à opérer les profonds changements et aménagements indispensables à l'intégration de procédés intensifiés dans leurs usines ? ». Cette question est primordiale pour tenter de présager de l'évolution de l'intensification des procédés dans les années à venir. En effet, une des raisons principales qui pourrait ralentir l'implantation de nouvelles technologies intensifiées dans l'industrie chimique serait liée à la réticence des industriels (Tsouris, 2003).

Même si les limites et inconvénients du réacteur batch ont été établis et reconnus, il reste à l'heure actuelle le procédé de référence. Manipulé depuis de très nombreuses années, il est la solution unique à la mise en œuvre d'un grand nombre de produits. Comment changer les mentalités et les réflexes de production établis depuis tant d'années ?

D'autre part, les stratégies de développement de l'industrie chimique ont généralement pour principal objet d'élargir les gammes de produits. Rares sont les développements consacrés à la conception de nouveaux types de procédés ou même de nouvelles méthodes de fabrication. En effet, afin de garder une marche concurrentielle, l'industrie mise principalement sur des développements à court terme et dont les retombées sont visibles rapidement (Stankiewicz, 2002).

Or, se lancer dans une démarche d'intensification implique une toute autre philosophie. Une longue phase de recherche peut s'avérer utile pour le choix de la meilleure technologie adaptée en fonction des modes de production, de la nature des produits mais également des méthodes de travail des entreprises. D'autre part, l'installation d'un nouveau procédé nécessite un lourd investissement. Il s'agit donc d'une prise de risque non négligeable et même si les avantages de l'intensification ont été maintes fois proclamés, il n'existe pas de modèle capable de prévoir avec certitude si le retour sur investissement sera bénéfique.

En outre, de nombreux appareils et méthodes n'ont pas encore prouvés leur efficacité à l'échelle industrielle. Depuis quelques années cependant, l'idée de plates-formes d'intensification émerge afin de regrouper une série d'appareils intensifiés pour faire la démonstration des performances des procédés intensifiés et sensibiliser industriels et chercheurs sur les avantages présentés par de tels dispositifs.

Au-delà de ces démarches encore ponctuelles, d'autres raisons pourraient tout de même pousser les industriels dans le sens du changement : ce sont les contraintes et les réglementations concernant la sécurité et la protection de l'environnement, les problèmes éventuels d'espace mais surtout les coûts liés à la consommation d'énergie et à la mise en place de mesures et barrières de protection pour la sécurisation des installations en place. Ainsi, l'évolution des coûts liés à la sécurité industrielle dans les années à venir conditionnera fortement la vitesse de diffusion, au sein de l'industrie des procédés, des solutions et des technologies les plus adaptées en matière de sécurité...et en particulier les procédés intensifiés. En effet, on a pu voir malgré tout que les industriels étaient sensibilisés au principe de sécurité intrinsèque et qu'ils cherchaient activement aujourd'hui des solutions pour diminuer les risques à la source. L'industrie chimique aurait finalement toutes les raisons de se tourner vers l'intensification des procédés.

Mais on peut se poser la question dans le sens inverse : « est-ce que le courant de l'intensification est réellement prêt pour la passage à l'industrialisation ? ».

En effet, depuis quelques années, de nombreux équipements ont vu le jour. Comme on a pu le voir, les champs d'application et les technologies mises en œuvre sont de nature très variée. Cette diversité présente à la fois des avantages et des inconvénients : elle permet d'une part de proposer plusieurs solutions selon le cas étudié et de choisir la plus adaptée. D'autre part, elle ne permet pas d'établir des codes de conception communs et lisibles (Ramshaw, 2001).

De plus, pour la plupart des développements établis dans le cadre de l'intensification, il s'agit d'installations innovantes dont la prise en main n'est pas toujours évidente. En outre, l'intégration de ces outils dans l'entreprise ne pourra pas se faire sans la prise en compte d'un autre aspect essentiel : la compréhension des phénomènes dont il est le siège, les techniques mises en œuvre pour l'acquisition de données, le suivi des réactions chimiques. Tant de choses connues depuis de nombreuses années dans le cas des réacteurs batch mais qui nécessitent de larges efforts dans le domaine des nouvelles technologies.

De plus, pour donner une chance à ces appareils de constituer les procédés de fabrication des usines de demain, il ne faut pas oublier d'étudier au même titre que les performances du système, les dispositions ergonomiques, les systèmes de contrôle, les outils de modélisation et d'optimisation.

En outre, bien que ces appareils soient conçus pour être intrinsèquement plus sûrs, le risque zéro n'existe pas et de même que pour tous les outils cités précédemment, ce serait une erreur d'omettre de développer des moyens d'analyse des risques sur ce type de procédé. En particulier, le facteur humain reste un enjeu de taille : il ne faut pas oublier que les appareils seront manipulés par des hommes. Il faut donc penser à appliquer deux des principes de la sécurité intrinsèque : intensification mais aussi simplification.

La prise en compte du facteur humain est essentiel : il faut non seulement réussir à changer les mentalités et les cultures d'entreprise par la formation des ingénieurs et des futurs opérateurs mais il faut également tendre vers une amélioration de l'interaction homme-machine et des outils de contrôle.

Conclusion

L'Intensification des Procédés apparaît comme l'une des voies les plus prometteuses offerte à l'industrie chimique. Reste à savoir si cette dernière sera prête à relever le défi de l'innovation et à prendre le risque d'investir pour remplacer des outils traditionnels largement utilisés, par de nouvelles avancées technologiques qui ont encore à faire leurs preuves. En effet, celle-ci préfère souvent envisager des projets dont les retombées sont visibles à court terme et continuer à développer des procédés déjà existants depuis de nombreuses années au sein de l'entreprise, par l'utilisation de nouveaux outils comme des logiciels et techniques d'optimisation.

De plus, même si aujourd'hui de nombreux laboratoires publics et instituts s'investissent dans la recherche sur l'Intensification, un réel progrès des connaissances et viabilité des résultats ne pourra se faire qu'avec une collaboration éclairée recherche / industrie.

On peut rester optimiste et se rappeler que les précurseurs d'une telle initiative sont des industriels et que quelques uns d'entre eux restent aujourd'hui encore attentifs aux différentes émergences technologiques.

L'évolution de l'industrie chimique ne pourra pas se cantonner indéfiniment à de petites avancées techniques des unités déjà mises en place, et devra certainement accepter de modifier les outils de travail permettant un environnement favorisé. Cette évolution semble inévitable et bénéfique à tous les acteurs d'une telle entreprise. C'est pourquoi, il est aujourd'hui difficile de concevoir l'avenir de la chimie sans penser à la notion d'intensification des procédés. Mais cette intégration ne pourra être couronnée de succès qu'en développant des appareils aboutis, accompagnés d'outils d'analyse et de contrôle pensés et performants.

Il est aussi envisageable que l'intensification s'intègre progressivement dans l'industrie. Le changement des mentalités passe aussi par la formation des futurs ingénieurs autant en terme d'intensification que de sécurité pour être porteur d'une industrie qui puisse se réclamer d'un développement durable.

1.3 CONCLUSION

Après avoir connu plusieurs phases au cours de son évolution, l'avenir de la chimie semble se profiler autour des notions de sécurité intrinsèque et d'intensification des procédés. Or, le développement de nouvelles technologies intensifiées nécessite la mise en place d'outils spécifiques à leur étude et utilisation dans les domaines du contrôle, de l'optimisation, du design et de la sécurité. Bien qu'il soit généralement admis que les procédés intensifiés, de par leurs caractéristiques intrinsèques, permettent de diminuer le risque à la source, il n'existe à l'heure actuelle aucune méthode formalisée pour aborder les aspects de sécurité. De nombreuses questions restent donc ouvertes :

- Comment aborder une telle problématique ?
- Est-il possible de mettre en place un protocole systématique pour la conduite en sécurité d'un réacteur continu intensifié lors de la mise en oeuvre d'une réaction, en fonctionnement normal ?
- Comment évaluer le caractère intrinsèquement plus sûr d'un réacteur continu intensifié ?
- Comment analyser le comportement de tels réacteurs en mode dégradé ?

Cette thèse a pour objectif d'apporter des éléments de réponse à ces interrogations en développant une méthodologie d'étude de sécurité appliquée aux réacteurs continus intensifiés.

Comme il n'existe pas de système de référence, nous avons choisi de suivre les premières étapes des méthodes d'analyse du risque généralement mises en oeuvre pour des réacteurs discontinus. Seules les dernières étapes propres à la technologie du procédé étudié restent à être développées (cf. Figure 1.24).

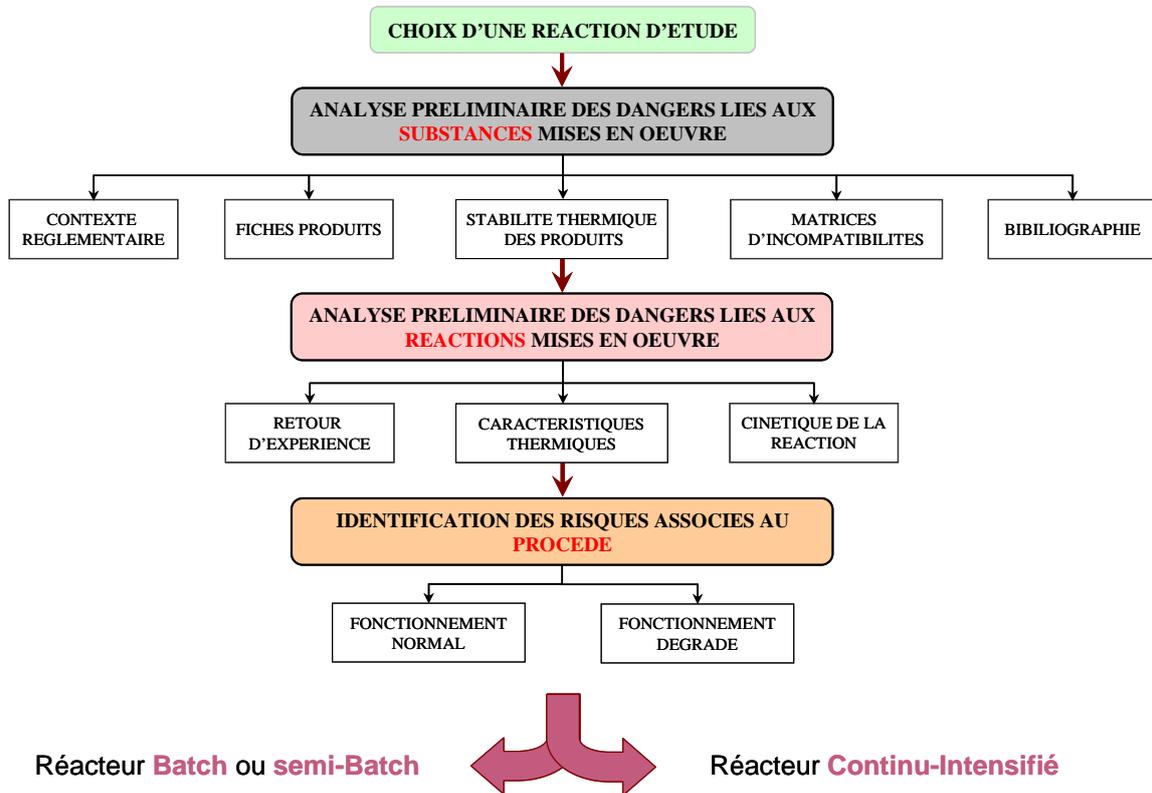


Figure 1.24. Etape de l'analyse préliminaire des risques et différenciation de la méthode pour les réacteurs continus intensifiés.

ETUDE DE L'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL

L'objectif de cette thèse est d'établir une méthodologie générale pour la mise en œuvre en sécurité de réactions exothermiques dans un nouveau type de réacteurs continus et intensifiés. Cette démarche originale ne dispose pas de modèle de référence, nous avons donc choisi de construire cette méthodologie étape par étape en s'appuyant sur un exemple particulier. Le choix d'un cas d'étude approprié s'avère alors primordial afin de pouvoir envisager une future généralisation des travaux. C'est pourquoi une première investigation a été menée dans le but de lister des réactions chimiques susceptibles de convenir à ce projet. Une fois ce choix établi, les principales caractéristiques de cette réaction d'étude sont déterminées par des mesures calorimétriques. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à une étude de sécurité dans le cadre de la mise en œuvre de cette synthèse dans un réacteur discontinu.

2.1 CHOIX D'UNE REACTION D'ETUDE

La recherche de réactions susceptibles de convenir à nos travaux s'est orientée autour des points suivants. Elles doivent tout d'abord présenter un intérêt au niveau de la sécurité. Il s'agit donc de réactions « dangereuses » ou impliquant des réactifs et/ou produits dangereux du point de vue thermique et/ou chimique. Cela concerne en particulier des réactions exothermiques ou faisant intervenir des produits, sous-produits et/ou produits intermédiaires instables. De plus, les résultats obtenus au cours de cette thèse ont pour ambition d'être réinvestis dans le cadre industriel. Nous avons donc choisi d'orienter notre travail vers des synthèses présentant un intérêt pour l'industrie chimique. D'autre part, une partie sera consacrée à l'étude théorique de la réaction. Pour cela, il est intéressant de disposer de données comparatives issues de la littérature, comme par exemple les mécanismes réactionnels ainsi que les comportements thermique et cinétique de la réaction. Enfin, les conditions de mise en œuvre de la réaction doivent être compatibles avec celles d'un réacteur continu de type piston. On se limite pour cette première étude à un système liquide homogène.

Cette recherche bibliographique a conduit à sélectionner huit réactions :

- Synthèse d'un imido ester,
- Hydrogénation de composés aromatiques nitrés,
- Réaction d'Eschweiler Clark,
- Amination de composés aromatiques chlorés,
- Epoxidation avec peracides,
- Réaction de nitration,
- Estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol,

- Réaction d'oxydation entre le thiosulfate et l'eau oxygénée.

Les paragraphes suivants ont pour objet de regrouper, pour chacune de ces réactions, des informations relatives à la cinétique, la thermodynamique, la thermique ainsi qu'aux procédés de fabrication. Les problèmes éventuels de stockage ne sont pas pris en compte.

2.1.1 SYNTHÈSE D'UN IMIDO-ESTER

2.1.1.1 Réaction

Les imido-esters, aussi connus sous le nom d'imino-esters, interviennent dans la synthèse de chaînes hétérocycliques comme les oxazoles, imidazoles et leurs dérivés benzéniques. Ils sont aussi des intermédiaires utiles dans la conversion de nitrites en esters et pour la préparation d'amidines (March, 1985). Les imido-esters sont généralement obtenus par la réaction de Pinner qui consiste en la réaction entre un nitrile et du méthanol dans un solvant anhydre, en présence d'un large excès d'acide chlorhydrique (cf. Figure 2.1).

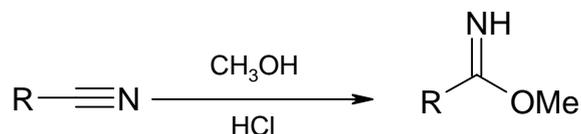


Figure 2.1. Schéma réactionnel de la synthèse d'un imido ester

2.1.1.2 Procédé

Deux procédés ont été trouvés dans la littérature : le premier utilise comme catalyseur de l'acide chlorhydrique sous forme gazeuse (procédé classique), le deuxième de l'acide chlorhydrique en solution.

Le procédé traditionnellement utilisé pour la synthèse d'un imido-ester est de type batch. Le nitrile est préalablement dissout dans le méthanol. L'acide chlorhydrique sous forme gazeuse est ensuite alimenté dans le ciel du réacteur. La température opératoire n'excède généralement pas 65°C. L'utilisation d'acide chlorhydrique gazeux pose un certain nombre de problèmes : tout d'abord il doit être utilisé en large excès car, sous forme gazeuse, il est difficile de déterminer la quantité exacte ajoutée au mélange réactionnel au cours de la réaction. D'autre part, il est très toxique, corrosif et difficile à manipuler. C'est pourquoi, Kolb et al. (2003) ont proposé de remplacer l'acide chlorhydrique gazeux par de l'acide chlorhydrique en solution. Il en résulte un procédé plus sûr, plus facile à mettre en œuvre et plus économique. Ce procédé, dont la température optimale est de 0 °C se déroule en deux étapes principales : dans un premier temps le nitrile est traité par l'acide chlorhydrique en solution, préalablement dissout dans du 1,4 dioxane ou dans de l'éthyl éther anhydre. Puis, l'imido-ester isolé sous forme de sel est filtré, lavé à l'éther et séché sous vide. La synthèse du 1-methoxy-2-(3-methylphenyl) éthanimine est donnée comme exemple d'application (cf. Figure 2.2) (Kolb, 2003). Toutefois, ce procédé n'a été testé qu'à l'échelle du laboratoire et ne dispose pas d'application industrielle.

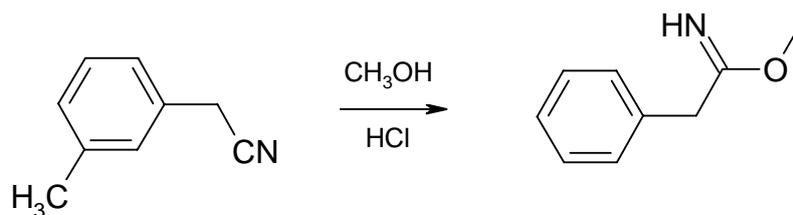


Figure 2.2. Synthèse du 1-methoxy-2-(3-methylphenyl) ethanimine

2.1.1.3 Aspects sécurité

Les principaux risques posés par cette synthèse résident dans une perte de contrôle de la réaction et une éventuelle augmentation de pression due à l'évaporation du solvant et/ou à l'alimentation de l'acide chlorhydrique quand celui-ci est sous forme gazeuse. Il n'existe pas de réaction de décomposition fortement exothermique pour ce système. Dans le cadre d'études de sécurité menées sur le procédé classique (Lerena, 1996), des expériences réalisées dans un calorimètre de réaction ont permis d'évaluer la chaleur de dissolution de l'acide chlorhydrique dans le méthanol ($300 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ HCl}$) ainsi que l'accumulation d'énergie en cas de défaillance du système de refroidissement. Pour une gamme de concentration d'acide comprise entre 25 % et 185 % mol.mol⁻¹ (rapport des quantités de matière nitrile/HCl), les résultats démontrent que si l'alimentation d'acide est immédiatement stoppée après l'arrêt du refroidissement, la température maximale de la réaction de synthèse (*MTSR*) n'excède pas la température d'ébullition du solvant. Par contre, dans le cas où l'acide continuerait d'être alimenté dans le ciel du réacteur, l'élévation de température pourrait conduire à une évaporation du milieu réactionnel, une désorption partielle de l'acide et une augmentation de pression.

2.1.1.4 Transposition batch - continu/intensifié

La mise en œuvre de la réaction de synthèse d'un imido-ester dans un procédé batch présente un certain nombre de problèmes de sécurité : dangers liés à la manipulation et à l'utilisation d'acide chlorhydrique, risque de mise sous pression de l'enceinte en cas d'emballement thermique de la réaction principale. En outre, la mise en sécurité de l'installation dépend d'une intervention rapide au niveau de l'alimentation et nécessite donc la mise en place d'un système de contrôle efficace. Cependant, le procédé classique semble difficilement transposable dans un réacteur continu du fait de l'utilisation d'un catalyseur sous forme gazeuse. Le deuxième procédé met en œuvre un milieu homogène liquide mais présente d'autres caractéristiques qui laissent envisager une transposition en mode continu difficile : température opératoire très basse ($0 \text{ }^\circ\text{C}$), phase de refroidissement du mélange réactionnel très longue, pouvant aller jusqu'à 48 h, cristallisation du produit, phase de filtration et de purification du produit...

2.1.2 HYDROGENATION DE COMPOSES AROMATIQUES NITRES

2.1.2.1 Réaction

La réaction d'hydrogénation catalytique est un procédé très utilisé dans l'industrie chimique, notamment pour la conversion de composés aromatiques nitrés en amines. Les amines ainsi que les arylamines constituent des réactifs et intermédiaires très utilisés pour la synthèse d'un grand nombre de composés chimiques tels que les colorants, les uréthanes mais encore pour la formation de produits

pharmaceutiques et agricoles ainsi que des tensio-actifs et polymères (Kulkarni, 2003). Il s'agit en général de productions à grande échelle.

La réaction d'hydrogénation de composés nitrés est une réaction hétérogène faisant intervenir un gaz (hydrogène), une phase liquide (le composé aromatique nitré) et un catalyseur solide. Elle est très rapide et très exothermique, et comprend un certain nombre d'étapes intermédiaires (cf. Figure 2.3).

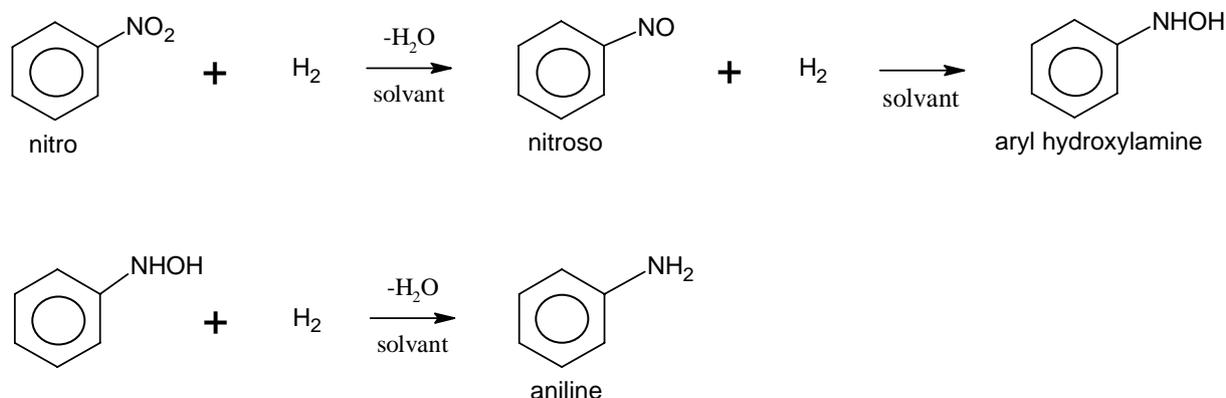


Figure 2.3. Schéma réactionnel pour l'hydrogénation de composés aromatiques nitrés (Lerena, 1996)

2.1.2.2 Procédé

Les procédés d'hydrogénation catalytique de composés aromatiques nitrés comprennent généralement deux zones : une zone dans laquelle la réaction d'hydrogénation proprement dite a lieu, et une zone dans laquelle le catalyseur est séparé du mélange réactionnel. Il n'est pas nécessaire que les deux zones soient séparées. En effet, elles peuvent exister dans un même appareillage, comme par exemple dans le cas d'un « réacteur/décanteur ». Le procédé de séparation du catalyseur peut être réalisé de diverses façons, comme par exemple par filtration tangentielle, frontale ou par décantation (Marion, 2000).

Habituellement, les procédés d'hydrogénation de composés nitrés aromatiques font intervenir un catalyseur solide de type nickel de Rayney. Ce catalyseur peut être éventuellement dopé par d'autres métaux comme le fer et/ou le chrome. On peut également utiliser du cuivre, du platine ou du palladium (Figueras, 2001).

Un des procédés de fabrication les plus répandus consiste à utiliser un réacteur semi-discontinu de type cuve agitée avec un catalyseur en suspension. Le composé aromatique, le solvant et le catalyseur sont chargés initialement dans le réacteur, puis l'hydrogène est alimenté dans le réacteur à débit constant. On trouve également d'autres technologies telles que les lits fixes et lits fluidisés pour les réactions mises en œuvre en phase gaz et des réacteurs à combustible en suspension pour des phases liquides. Le solvant est généralement un alcool : on peut trouver selon les cas du méthanol, de l'éthanol ou du propanol.

2.1.2.3 Aspects sécurité

Cette réaction est fortement exothermique et très rapide sur la plupart des supports catalytiques métalliques. De plus, le phenyl-hydroxylamine, intermédiaire de réaction instable, peut dans certains cas s'accumuler au sein du milieu réactionnel et conduire à de graves problèmes de sécurité. Afin de

minimiser les risques d'explosion, le débit d'hydrogène est régulé en continu en fonction de la chaleur libérée par la réaction et de la capacité de refroidissement du réacteur.

Dans le cadre d'études de sécurité, le comportement thermo-cinétique de la réaction et l'accumulation des produits intermédiaires ont été déterminés à l'aide d'un calorimètre de réaction (Ubrich, 2002 ; Lerena, 1996). Les résultats démontrent que le dégagement de chaleur de la réaction d'hydrogénation peut être contrôlé par la vitesse d'agitation du milieu réactionnel. On observe en effet que pour des vitesses de rotation inférieures à 400 tr.min^{-1} , la réaction est stoppée. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une mauvaise agitation du milieu entraîne une diminution de la dispersion de gaz et du transfert de matière dont dépend la vitesse de réaction. D'autre part, des expériences réalisées en calorimétrie différentielle DSC (Höhne, 1996) ont permis d'étudier la stabilité thermique du milieu réactionnel au cours de la réaction. Le thermogramme du mélange initial, composé essentiellement de composés aromatiques nitrés, fait apparaître une énergie de décomposition très élevée égale à -800 kJ.kg^{-1} à partir d'une température de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Au cours de la réaction, la quantité de réactif diminue de même que le risque de décomposition : un pic de très faible énergie, certainement dû à des produits intermédiaires est visible à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Enfin, le produit final présente un pic de décomposition de -80 kJ.kg^{-1} à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Ceci permet de conclure que l'accumulation des produits intermédiaires ne présente pas de risque concernant l'évolution thermique du milieu réactionnel. Le débit d'alimentation est également un paramètre qui influence le déroulement de la réaction. En outre, le scénario de dérive le plus critique est obtenu lorsque la vitesse d'agitation et le débit d'hydrogène sont maintenus malgré l'arrêt du système de refroidissement. L'augmentation de température qui en résulte, peut provoquer une dangereuse montée en pression de l'enceinte.

2.1.2.4 Transposition batch - continu/intensifié

La réaction d'hydrogénation correspond à un cas intéressant pour la transposition en réacteur continu/intensifié. En effet, la mise en œuvre de cette réaction en réacteur batch présente encore des problèmes de sécurité et nécessite la mise en place de nombreux systèmes de régulation et de contrôle relatifs à l'alimentation en hydrogène, la vitesse d'agitation, la pression du système... De plus, cette réaction est fortement exothermique et sa vitesse est dépendante du transfert de matière : elle pourrait donc bénéficier des avantages apportés par un appareil présentant une intensification des échanges thermiques et du mélange. Enfin, cette réaction constitue un cas concret mis en œuvre dans l'industrie chimique (Marion, 2002) et a fait l'objet de publications dans le domaine de la sécurité des procédés discontinus. Toutefois, cette transposition semble difficile dans le type de technologie visée, pour deux raisons principales : l'utilisation d'un réactif gazeux et d'un catalyseur solide.

Une première solution consisterait à mettre en œuvre un catalyseur homogène. Bien que la plupart des développements actuels concernent les catalyseurs solides (Mohapatra, 2002) dont l'efficacité a largement été prouvée, certains auteurs ont récemment recommandé l'utilisation de catalyseurs homogènes (Downing, 1997 ; Xi, 2003 ; Xu, 2000), en particulier pour les cas où le produit de la réaction est peu soluble dans le milieu réactionnel.

2.1.3 REACTION D'ESCHWEILER CLARK

2.1.3.1 Réaction

Il s'agit d'une réaction entre une amine secondaire, l'acide formique et le formaldéhyde. Un groupement méthyle vient se greffer sur l'azote de la fonction amine. On obtient comme produit une amine tertiaire, de l'eau et un dégagement de dioxyde de carbone (cf. Figure 2.4).

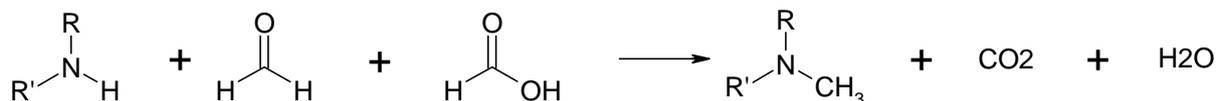


Figure 2.4. Réaction d'Eschweiler Clark

2.1.3.2 Procédé

Le procédé considéré est de type semi-batch. L'amine sous forme solide et le formaldéhyde sont préalablement introduits dans l'enceinte du réacteur. L'amine étant initialement sous forme solide, la masse réactionnelle doit être dans un premier temps chauffée à une température supérieure à 80 °C. Une fois cette étape réalisée et l'agitation devenue possible, l'acide formique est additionné au milieu en maintenant la même température de chauffe.

2.1.3.3 Aspects sécurité

Lors de la phase de chauffage, le contrôle de la température est rendu difficile par l'inhomogénéité du milieu réactionnel. Le déclenchement d'une réaction secondaire pendant cette période peut donc conduire à des augmentations de température et de pression non désirées du système. Dans ces conditions et en présence de formaldéhyde, il est possible que la réaction de Cannizzaro soit initiée (cf. Figure 2.5) :

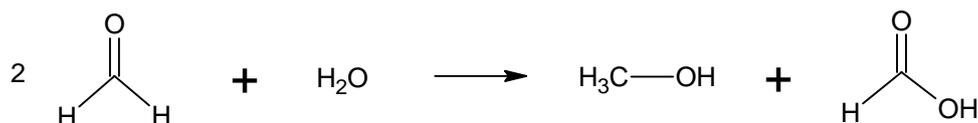


Figure 2.5. Réaction de Cannizzaro

Le démarrage de cette réaction pose des problèmes de sécurité : non seulement cette réaction est elle-même exothermique mais en plus elle conduit à la formation d'acide formique qui est l'un des réactifs de la réaction principale (cf. Figure 2.4). Or, la présence de ce composé en trop fort excès ou trop tôt dans le processus de synthèse peut conduire à une évaporation non contrôlée de l'eau et une augmentation de pression au sein du réacteur pour des températures atteignant au moins 100 °C. Pour palier à ce problème, il est possible d'ajouter un système de distillation permettant d'évacuer la vapeur d'eau ainsi qu'un système d'absorption du dioxyde de carbone dans de la soude caustique. (Lerena, 1996).

2.1.3.4 Transposition batch-continu/intensifié

Le protocole mis en œuvre en réacteur discontinu pose clairement des problèmes de sécurité dus aux risques simultanés de déclenchement de réactions secondaires et d'un mauvais contrôle de la température du milieu réactionnel. Lerena et al (1996) recommandent de modifier le protocole opératoire en faisant fondre l'amine dans un solvant inerte et de procéder à l'addition du formaldéhyde au cours d'une étape ultérieure. Il serait donc intéressant d'envisager un tout autre procédé pour cette synthèse. Toutefois, le dégagement gazeux de dioxyde de carbone et l'évaporation éventuelle de l'eau pourraient rapidement poser des problèmes dans un réacteur continu de type piston au niveau de l'écoulement et des phénomènes de pression. De plus, il faudrait prévoir une étape en amont du réacteur afin de pouvoir utiliser l'amine sous forme liquide.

2.1.4 AMINATION D'UN COMPOSE AROMATIQUE CHLORE

2.1.4.1 Réaction

Cette réaction consiste en l'ajout d'une fonction amine par substitution d'une molécule de chlore (cf. Figure 2.6).

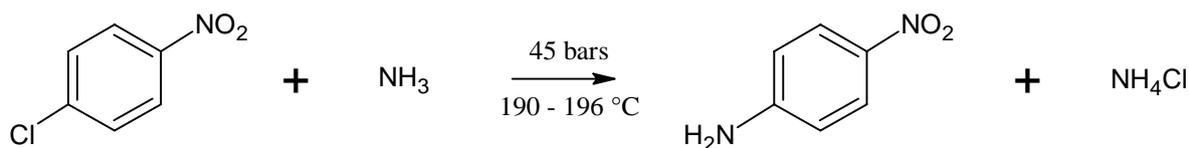


Figure 2.6. Réaction d'amination d'un composé aromatique chloré

2.1.4.2 Procédé

Le procédé est de type batch. Le composé aromatique chloré ainsi que l'ammoniac sont introduits à température ambiante dans l'enceinte du réacteur. Celui-ci est alors chauffé pendant 3 h à une température de l'ordre de 190 °C et maintenu à cette température pendant 5 h. La pression finale peut atteindre 45 bars. La masse réactionnelle est alors refroidie jusqu'à température ambiante.

2.1.4.3 Aspects sécurité

Le risque d'emballement thermique dû à une réaction de décomposition exothermique a largement été décrit dans la littérature (Grewer, 1994 ; Gygax, 1993). Cette décomposition est susceptible d'entraîner une augmentation de pression et un dégagement de chaleur incontrôlés. Ceci constitue un risque majeur notamment dans le cas des procédés industriels mis en œuvre sous pression. En cas de défaillance du fluide caloporteur, Lerena et al. (1996) ont montré qu'un emballement de réaction prenait place au sein du réacteur en moins d'une heure, provoquant une élévation de température jusqu'à 260 °C ainsi qu'une montée en pression pouvant atteindre 100 bars. Si le réacteur n'est pas construit pour résister à de telles pressions, l'arrêt de l'utilité ou même de l'agitation peut donc conduire à des situations extrêmement dangereuses : forte évaporation du solvant surchauffé, décharge de matières toxiques, dégagement de vapeurs explosives, éclatement du réacteur. C'est pourquoi, dans la plupart des cas, l'ajout de systèmes de sécurité de type événements ou disques de rupture sont indispensables sur ce procédé. Cependant, afin d'éviter le risque d'une éventuelle défaillance de ces dispositifs, il est préférable d'opérer en mode semi-continu, le contrôle du débit d'alimentation d'un

des réactifs permettant de réduire l'accumulation au sein du réacteur et de limiter l'élévation de température en cas de dérive.

2.1.4.4 Transposition batch-continu/intensifié

L'amination d'un composé aromatique chloré est une réaction dangereuse dont la mise en œuvre en réacteur discontinu pose de graves problèmes de sécurité. Comme alternative à l'installation de systèmes préventifs, Larena et al. (1996) recommandent un changement total du procédé et préconisent l'utilisation de procédés continus, mettant en œuvre de faibles volumes réactionnels et possédant des capacités de transfert thermique accrues. Cette réaction semble donc parfaitement adaptée à la problématique de transposition d'un réacteur batch à un réacteur continu/intensifié. Le seul inconvénient réside dans l'adaptation des conditions opératoires. En outre, il faut concevoir pour ce système réactionnel, des appareils supportant de travailler sous pression.

2.1.5 EPOXIDATION AVEC PERACIDES

2.1.5.1 Réaction

Il s'agit de la réaction d'un alcène et d'un peracide (cf. Figure 2.7).

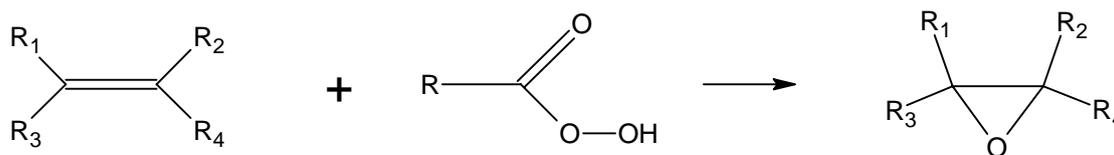


Figure 2.7. Réaction d'époxidation des peracides

2.1.5.2 Procédé

Deux synthèses mises en œuvre en mode batch ont été décrites dans la littérature : la synthèse du glycidate d'éthyle et la réaction entre l'acide peracétique et un stéroïde.

a) Synthèse du glycidate d'éthyle

Le glycidate d'éthyle est un composé organique intermédiaire dans la fabrication de principes actifs pharmaceutiques. Il est obtenu par époxidation de l'acrylate d'éthyle par l'acide peroxydicarboximide. Ce dernier est « préparé in situ » par l'action du peroxyde d'hydrogène sur la molécule d'acétonitrile en milieu alcalin. Le schéma réactionnel se décompose en cinq étapes (cf. Figure 2.8).

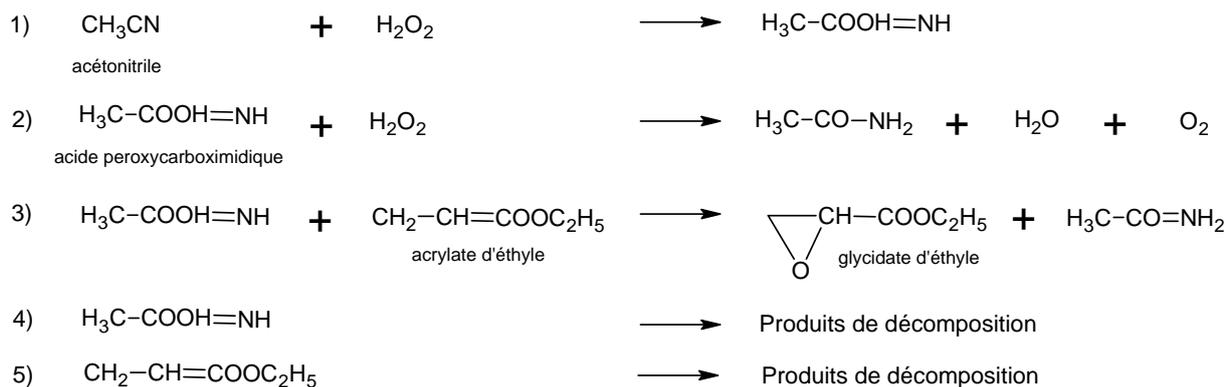


Figure 2.8. Schéma réactionnel de la synthèse du glycidate d'éthyle

L'ensemble des paramètres thermo-cinétiques (enthalpie de réaction, lois cinétiques, facteurs pré-exponentiels, énergies d'activation) de ces cinq réactions a été déterminé par calorimétrie (Hernandez, 1987).

Cette synthèse est mise en œuvre dans un réacteur en acier émaillé de 500 litres en mode semi-batch. Une procédure standard consiste dans un premier temps à introduire un mélange d'acétonitrile et d'acrylate d'éthyle préalablement dilué dans de l'éthanol, faisant office de solvant. Après avoir déclenché l'agitation et atteint l'équilibre thermique du mélange réactionnel à 30 °C, une solution de peroxyde d'hydrogène est alors coulée à débit constant pendant une durée d'environ 3 h. La température du milieu est maintenue à 30 °C pendant toute la durée de l'opération (Benuzzi, 1991).

b) Acide péracétique et stéroïde

Dans le cas où l'on utilise l'acide péracétique en tant que réactif, la température opératoire ne doit pas excéder 30 °C afin d'éviter la réaction de décomposition de ce composé. Dans l'exemple présenté (Hugo, 1988), la réaction s'effectue entre un stéroïde et de l'acide péracétique. Le stéroïde, de concentration 0,85 mol.L⁻¹, est introduit initialement dans le réacteur de type semi-batch. L'acide péracétique dilué dans l'acide acétique glacial (40 % kg.kg⁻¹) est ensuite introduit à vitesse constante. La température optimale de fonctionnement est déterminée à 0 °C. La chaleur de réaction est d'environ 200 kJ.mol⁻¹.

2.1.5.3 Aspects sécurité

La synthèse du glycidate d'éthyle (cf. Figure 2.8) pose des problèmes de sécurité. La formation d'acide peroxy-carboxymidique (étape 1) est modérément exothermique ($\Delta H_{r1} = -54 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Mais le principal problème posé par cette synthèse est la très forte instabilité de l'acide peroxy-carboximidique. Il est en effet susceptible d'une part de se décomposer (réaction 4) et d'autre part de réagir avec le peroxyde d'hydrogène à basse température (réaction 2), phénomènes qui sont tous deux fortement exothermiques. Un autre risque est posé par une éventuelle décomposition de l'acrylate d'éthyle (réaction 5). Avant la mise en œuvre de cette synthèse en mode semi-batch, il est donc primordial de déterminer des conditions opératoires optimales dans le but de minimiser les réactions de décomposition (réactions 4 et 5) ainsi que la réaction 2, cinq fois plus exothermique que la première (Toulouse, 1999).

En fonctionnement normal, cette synthèse est menée à basse température ($< 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) afin de conserver un dégagement de chaleur limité, ne nécessitant pas l'utilisation de capacités thermiques trop importantes. Cependant, le procédé est très sensible aux faibles variations affectant les conditions opératoires. Celles-ci peuvent facilement provoquer le démarrage des réactions secondaires et être à l'origine d'un emballement thermique. De plus, le dégagement de dioxygène (réaction 2) peut entraîner dans le cas d'une dérive, une surpression du système (Benuzzi, 1991).

2.1.5.4 Transposition batch-continu/intensifié

Le réacteur semi continu n'apparaît pas comme une solution satisfaisante ni en terme de sécurité, ni en terme de productivité pour cette réaction. En effet, afin de limiter les risques d'explosion, le compromis généralement adopté consiste à diminuer considérablement le débit d'alimentation des réactifs. Prenant en considération ces contraintes et faiblesses de production, de nombreuses études se sont déjà penchées sur l'optimisation des conditions opératoires en mode discontinu et se sont heurtées aux limites technologiques imposées par le réacteur. Il est donc intéressant d'envisager une autre solution technique par la mise en œuvre de cette réaction en continu, dans un appareil permettant d'augmenter les transferts thermiques et d'améliorer la qualité des produits tout en limitant les conditions d'explosion. L'inconvénient majeur réside dans un schéma réactionnel relativement complexe (Toulouse, 1999).

2.1.6 REACTION DE NITRATION EN PRESENCE D'ACIDE

2.1.6.1 Réaction

La réaction de nitration permet d'introduire un groupement NO_2 sur un cycle aromatique. Pour cela, on utilise généralement un mélange d'acide nitrique (HNO_3) et d'acide sulfurique (H_2SO_4) afin de former l'entité électrophile NO_2^+ . En particulier, la mononitration du toluène par un mélange sulfonitrique est mise en œuvre industriellement depuis plus d'un demi-siècle. Elle permet d'obtenir des composés intermédiaires nécessaires à la fabrication de toute une série de fonctions chimiques, en particulier les amines primaires aromatiques et les colorants azoïques (Bouvet, 1995).

2.1.6.2 Procédé

Un des procédés les plus utilisés est de type semi-batch. Le composé aromatique dissout est introduit dans le réacteur. On additionne ensuite un mélange d'acide pendant une durée déterminée, à température fixée, par exemple 10 h à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Gygax, 1988).

2.1.6.3 Aspect sécurité

Dans certains cas particuliers, la réaction de nitration peut être très lente. Elle est connue pour être fortement exothermique. Une étude portant sur 42 nitrations évalue l'enthalpie de réaction aux alentours de $-145\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Grewer, 1999). D'autre part, il existe une réaction de décomposition qui est, elle aussi, fortement exothermique.

2.1.6.4 Transposition batch-continu/intensifié

La réaction de nitration de composés aromatiques est caractéristique des problèmes de sécurité et d'emballage thermique posés dans l'industrie. Elle est potentiellement très dangereuse : une mauvaise « manipulation » peut entraîner une di-nitration puis une tri-nitration et des risques d'explosion. Cette réaction est intéressante dans le cadre de notre étude, mais nécessiterait la mise en place de barrières de sécurité importantes pour confiner son caractère explosif en cas de dérive.

2.1.7 ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL

2.1.7.1 Réaction

La réaction de l'anhydride propionique par le 2-butanol conduit à la formation de propionate de butyle et d'acide propionique (cf. Figure 2.9).

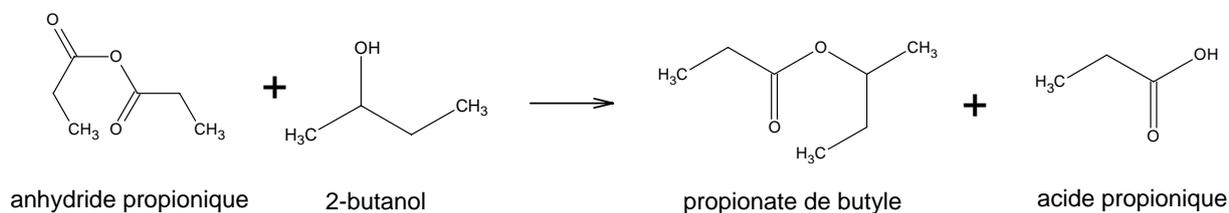


Figure 2.9. Réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol

2.1.7.2 Procédé

Le procédé généralement utilisé pour cette synthèse est de type semi-batch. La procédure consiste tout d'abord à introduire l'alcool et le catalyseur (généralement de l'acide sulfurique) dans l'enceinte du réacteur. Ayant atteint l'équilibre thermique à la température opératoire (de 30 à 80 °C), l'anhydride propionique est additionné en quantité stoechiométrique au mélange réactionnel. La réaction s'effectue à pression atmosphérique. Selon la taille et les capacités de refroidissement du réacteur, le temps d'addition du second réactif peut varier de quelques secondes à quelques dizaines de minutes.

2.1.7.3 Aspects sécurité

La réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol est largement citée dans la littérature spécialisée dans les études de sécurité. Elle possède un certain nombre d'avantages qui en font un cas d'étude particulièrement intéressant :

- La réaction s'effectue en milieu homogène (Benuzzi, 1991),
- Elle est fortement exothermique ($\Delta H_r = -8.10^4 \text{ kJ.kmol}^{-1}$) (Feliu, 2003),
- Il existe un modèle cinétique (Ubrich, 1999),
- Il s'agit d'une réaction relativement simple, dont certaines données thermodynamiques sont accessibles (Benuzzi, 1991),
- Le système réactionnel met en jeu des réactifs et des produits dont les propriétés physico-chimiques sont disponibles (Benuzzi, 1991),
- La vitesse de réaction est du second ordre en absence d'acide fort (premier ordre vis-à-vis de chaque réactif) et de type autocatalysée en présence d'acide sulfurique (Feliu, 2003).

2.1.7.4 Conclusion

La réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol constitue un système thermo-cinétique particulièrement adapté dans le cadre de l'application de la démarche d'évaluation et de prédiction du risque d'emballement thermique (Gustin, 1993 ; Snee, 1992). Elle permet en outre de disposer d'un certain nombre de références pour faire un parallèle entre les résultats issus des études menées en mode batch et ceux obtenus en mode continu. De plus, son protocole opératoire est relativement simple et rapidement transposable pour une conduite en réacteur continu.

2.1.8 REACTION D'OXYDATION ENTRE LE THIOSULFATE ET L'EAU OXYGENEE

2.1.8.1 Réaction

La réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène conduit à la formation de trithionate et de sulfate de sodium, selon le schéma réactionnel suivant :

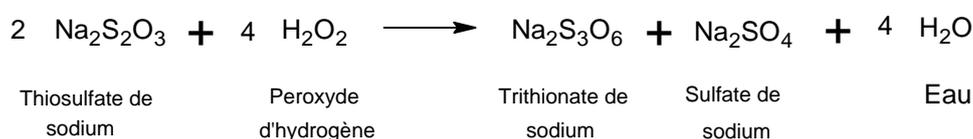


Figure 2.10. Réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène

2.1.8.2 Procédé

La réaction est généralement mise en oeuvre en milieu homogène liquide, en mode batch. Dans un premier temps, une solution d'eau oxygénée à la concentration voulue est préparée : la normalité de la solution peut être déterminée de manière très précise par volumétrie redox (permanganométrie). Lorsque la concentration exacte de la première solution est connue, la quantité de thiosulfate de sodium solide nécessaire à la réaction est calculée en tenant compte du léger excès en eau oxygénée utilisé et dissout dans l'eau. La température opératoire n'excède généralement pas 40 °C.

2.1.8.3 Aspects sécurité

Cette réaction irréversible est très rapide et fortement exothermique Son enthalpie de réaction est de $\Delta Hr = - 3.707.10^{-3} \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Lo, 1972). En ce sens, elle peut poser des problèmes de sécurité liés à l'évacuation de la chaleur dégagée rapidement par la réaction.

2.1.8.4 Conclusion

Cette réaction est particulièrement intéressante parce qu'elle constitue un système réactionnel rapide qui pourrait convenir à une mise en oeuvre dans un réacteur continu présentant de faibles temps de séjour. D'autre part, son caractère fortement énergétique en fait un cas d'étude particulièrement adapté pour des études de sécurité. Et enfin, elle a largement été mise en oeuvre dans le cadre de mesures calorimétriques (Lin, 1981) et des données importantes relatives à la cinétique de la réaction sont disponibles dans la littérature (Cohen, 1962).

2.1.9 CONCLUSION

Les recherches bibliographiques ont apporté des renseignements précieux sur les différentes réactions sélectionnées. L'analyse de ces informations a abouti à l'élimination des synthèses suivantes :

- Synthèse d'un imido ester,
- Hydrogénation de composés aromatiques nitrés,
- Réaction d'Eschweiler Clark.

En effet, pour chacune de ces réactions, la transposition dans un réacteur continu intensifié paraît être difficilement envisageable.

Les autres réactions semblent répondre à l'ensemble des attentes :

- Epoxidation avec peracides,
- Nitration de composés aromatiques,
- Estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol,
- Réaction d'oxydation entre le thiosulfate et l'eau oxygénée.

Parmi elles, la nitration, bien que déjà largement étudiée, ne permettra pas une étude poussée en mode batch du fait de réactions successives trop dangereuses. Quant à l'époxidation avec peracides, on ne dispose pas de modèle cinétique fiable.

On décide alors de retenir l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol, bien que modérément exothermique et la réaction d'oxydation du thiosulfate et de l'eau oxygénée fortement exothermique.

2.2 ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL

L'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol a été retenue comme cas d'étude et servira à illustrer chacune des étapes de la réflexion. Il convient dans un premier temps de connaître au mieux toutes ses caractéristiques, les conditions de mise en oeuvre ainsi que les risques associés à cette réaction. L'analyse préliminaire des risques permet d'aborder de manière rigoureuse ces trois aspects. En particulier, ce paragraphe traite de la première partie de cette démarche, consacrée au retour d'expérience et aux antécédents.

2.2.1 GENERALITES

L'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol (cf. 2.1.7) est largement citée dans les publications relatives à la sécurité des procédés physico-chimiques (Snee, 1992). Cette réaction est utilisée dans le cadre de la validation expérimentale d'études théoriques concernant par exemple la prédiction d'emballement thermique au sein de réacteurs discontinus (Alos, 1996) ou la détermination rapide de données cinétiques (Galvan, 1996).

Cette synthèse a également été mise en oeuvre dans le cadre de travaux purement expérimentaux. Ainsi, à l'aide d'appareils d'analyses calorimétriques, le profil d'addition de réactif dans un procédé semi-batch a pu être optimisé en ligne pour le cas particulier d'une réaction d'estérification exothermique du second ordre (Ubrich, 2001 ; Ubrich, 1999).

Plus récemment, cette réaction a également été utilisée pour tester une nouvelle génération de simulateurs dynamiques permettant la mise en place d'une stratégie de contrôle thermique performante (Feliu, 2003).

De nombreux avantages liés à la mise en oeuvre de cette réaction dans le cadre d'études de sécurité ont été mis en avant par ces différents auteurs (cf. 2.1.7.3).

2.2.2 MODELE CINETIQUE

D'après Galvan et al. (1996), le comportement cinétique change selon que l'on opère avec ou sans catalyseur : la vitesse de réaction est du second ordre en l'absence d'acide fort et est de type auto catalysée en présence d'acide sulfurique.

2.2.2.1 Réaction non catalysée

La réaction d'estérification de l'anhydride propionique (*anhp*) par le 2-butanol (*2but*) est du second ordre lorsqu'elle n'est pas catalysée par un acide fort. La vitesse de réaction a alors pour expression :

$$r = k_0 \cdot C_{anhp} \cdot C_{2but} \quad (2.1)$$

Avec $k_0 = 5,36 \cdot 10^7 \cdot \exp(-80478/(R \cdot Tr))$ (2.2)

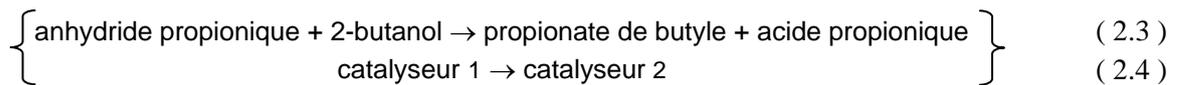
En l'absence d'acide sulfurique, l'acide propionique n'a pas d'influence sur la vitesse de réaction.

2.2.2.2 Réaction catalysée

Lors de la réaction d'estérification entre le 2-butanol et l'anhydride propionique en présence de catalyseur, Zaldivar et al. (1993) observent les comportements suivants :

- la vitesse de réaction semble être proportionnelle à la concentration d'acide sulfurique,
- la vitesse de réaction augmente avec la concentration de l'acide propionique, provoquant de fait un comportement de type auto-accélération,
- après avoir atteint une certaine concentration, l'acide propionique n'influence plus la vitesse de la réaction.

La compréhension des différents mécanismes étant relativement complexe, un modèle empirique a été élaboré, postulant l'existence de deux formes de catalyseurs (cat_1 et cat_2) (Dhanuka, 1977). De plus, une seconde vitesse de réaction (r_{cat}), faisant intervenir la fonction d'acidité (Haldar, 1992) et la concentration de l'acide propionique (acp) permet de rendre compte de la transformation des catalyseurs. La description de ce modèle englobe les équations (2.3) à (2.7).



$$(2.4)$$

La vitesse de réaction correspondant à la réaction principale (2.3) s'écrit :

$$r_1 = \frac{(k_1 + k_2 \cdot C_{cat_1}) \cdot C_{anhp} \cdot C_{2but} + k_3 \cdot C_{cat_2} \cdot C_{anhp}}{1} \quad (2.5)$$

La vitesse de réaction due à la formation du deuxième catalyseur (2.4) s'écrit :

$$r_{cat} = k_4 \cdot 10^{-Hr} \cdot C_{cat_1} \cdot C_{2but} \quad (2.6)$$

La fonction d'acidité a pour expression :

$$Hr = -\left(p_1 \cdot C_{cat_1} + p_2 \cdot C_{acp}\right) \cdot \left(p_3 + \frac{p_4}{Tr}\right) \quad (2.7)$$

Le Tableau 2.1 regroupe l'ensemble des paramètres cinétiques du modèle.

Tableau 2.1. Paramètres cinétiques (Galvan, 1996)

Indices i	k_{0i}	Ea_i (J.mol ⁻¹)	Facteurs p_i
1	$5,36178 \cdot 10^7$ ^a	80478,64	$2,002 \cdot 10^{-1}$
2	$2,8074 \cdot 10^{10}$ ^b	79159,5	$3,205 \cdot 10^{-2}$
3	$3,9480 \cdot 10^{10}$ ^a	69974,6	-21,3754
4	$1,4031 \cdot 10^8$ ^a	76617,2	12706

^a L.mol⁻¹.s⁻¹ ^b L².mol⁻².s⁻¹

2.2.2.3 Caractéristiques thermiques

La réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol est exothermique. Les données bibliographiques disponibles proposent les valeurs d'enthalpie de réaction suivantes :

$$\Delta Hr = - 62,5 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (\text{Ubrich, 2001})$$

$$\Delta Hr = - 62,99 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (\text{Alos, 1996})$$

D'autre part, Alos et al. (1996) remarquent un effet endothermique lors de la dilution de l'anhydride propionique dans le 2-butanol.

2.2.3 DOSAGE

Les différentes publications mentionnent la chromatographie en phase gazeuse (Galvan, 1996) ainsi que la spectroscopie Raman ou infra rouge (Ubrich, 1999) pour l'analyse des composés intervenant dans la réaction.

2.3 ANALYSE PRELIMINAIRE DES DANGERS LIES AUX SUBSTANCES MISES EN ŒUVRE

L'analyse préliminaire des risques préconise d'identifier les dangers liés à la toxicité, l'inflammabilité, la stabilité et la réactivité de tous les produits intervenants dans la réaction considérée. Une première méthode de travail consiste à rassembler l'ensemble des données physico-chimiques et de sécurité par des recherches bibliographiques. D'autres méthodes, faisant intervenir des appareils calorimétriques, permettent ensuite de déterminer expérimentalement le comportement et la stabilité thermique des produits.

2.3.1 FICHES DE SECURITE

Le Tableau 2.2 récapitule les réactifs, produits et catalyseur dans le cas de la réaction d'étude.

Tableau 2.2. Liste des produits intervenant dans le procédé d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol et fiches produits associées

PRODUITS	NATURE DES PRODUITS	FICHES PRODUITS
anhydride propionique	réactif	Fiche n°1
2-butanol	réactif	Fiche n°2
acide propionique	produit	Fiche n°3
propionate de butyle	produit	Fiche n°4
acide sulfurique	catalyseur	Fiche n°5

Les fiches produits sont disponibles en Annexe 1.

2.3.2 STABILITE THERMIQUE DES PRODUITS PURS

2.3.2.1 Protocole expérimental

A l'exception du catalyseur n'intervenant qu'en très faible quantité, la stabilité thermique des quatre composés purs intervenant dans la réaction d'estérification est analysée successivement à l'aide de la calorimétrie différentielle DSC (Höhne, 1996). Quelques milligrammes de produit pur sont introduits à température ambiante dans un creuset en inox. Ce dernier est refermé avec un couvercle en inox et serti à l'aide d'un joint en nickel garantissant ainsi l'étanchéité du système. Le creuset est alors introduit dans le four. Un autre creuset en inox serti mais vide placé dans les mêmes conditions, constitue la cellule de référence. Le four étant refermé, l'échantillon est soumis à une progression en température au cours de laquelle la température augmente régulièrement en fonction du temps depuis la température ambiante jusqu'à 400°C. La vitesse de balayage imposée est de 5 °C.min⁻¹. A la fin de chaque expérience, la masse du creuset est mesurée afin de vérifier qu'il n'y a pas eu de perte de confinement. Le Tableau 2.3 récapitule les masses d'échantillons mises en œuvre pour chaque produit.

Tableau 2.3. Conditions opératoires des expériences effectuées en DSC sur les produits purs

N° DSC	Nature de l'échantillon	Masse de l'échantillon (mg)	Loi de chauffe (°C.min ⁻¹)	Domaine de température (°C - °C)
DSC n°1	2-butanol	2,54	5	0 - 400
DSC n°2	anhydride propionique	2,22	5	0 - 400
DSC n°3	acide propionique	1,82	5	0 - 400
DSC n°4	propionate de butyle	2,05	5	0 - 400

2.3.2.2 Résultats et interprétations

Les résultats des différents essais effectués dans le microcalorimètre sont représentés sous la forme de courbes qui décrivent l'évolution du flux de chaleur (exprimé en W.g⁻¹), en fonction de la température (exprimée en °C). En cas de décomposition d'une substance, le thermogramme présente un pic exothermique. Les quatre thermogrammes présentés sur les Figures 2.11 à 2.14 font tous apparaître un pic de décomposition.

L'intégration des courbes donne accès à l'énergie dégagée au cours de la décomposition du produit. Le Tableau 2.4 consigne pour chaque expérience les principaux résultats obtenus :

- la température « onset » correspondant à la température d'initiation de la réaction de décomposition aussi appelée température de début de décomposition (*T_{onset}*),
- la température qui correspond au maximum du pic de décomposition c'est-à-dire lorsque le flux de chaleur est maximum (*T_{max}*),
- la chaleur dégagée au cours des réactions de décomposition (ΔH_{dec}),

Les résultats expérimentaux sont comparés aux températures de décomposition disponibles dans la littérature (*T_{onset}_{lit}*) (Perry, 1997).

Tableau 2.4. Résultats des mesures effectuées en DSC sur les produits purs

N° DSC	Produits purs	Tonset (°C)	Tmax (°C)	ΔH_{dec} (J.g ⁻¹)	Tonset _{bib} (°C)
DSC n°1	2-butanol	183,5	187,0	- 42	184,6
DSC n°2	anhydride propionique	~ 155	167,5	- 47	154
DSC n°3	acide propionique	188,4	209,8	- 35	186,6
DSC n°4	propionate de butyle	~ 170	174,2 – 209,2	- 70	----

Les résultats obtenus expérimentalement sont en bonne concordance avec les résultats de la littérature. Pour le propionate de butyle, cette donnée n'est pas disponible.

Ces résultats renseignent à la fois sur les conditions de manipulation et de stockage des produits purs mais peuvent également orienter le choix de conditions opératoires lors de la mise en œuvre de ces produits dans un système réactionnel. Dans le cas du système étudié, c'est l'anhydride propionique qui présente la température de début de décomposition la plus faible. En première approche, la température opératoire de la réaction d'estérification doit donc être inférieure à 150 °C afin d'éviter le déclenchement d'une décomposition exothermique au sein du milieu réactionnel. Cependant, deux autres aspects viennent nuancer ce résultat. Tout d'abord, les résultats de la DSC ne peuvent être considérés qu'à titre informatif. En effet, les mesures effectuées à l'aide de techniques micro-calorimétriques ne peuvent refléter précisément les conditions de stockage à l'échelle macroscopique : échantillon de très faible taille, contrôle de la température efficace, montée sous pression du creuset,... C'est pourquoi, de manière générale, la température de stabilité macroscopique est plus faible que celle obtenue à l'échelle microscopique. Il faut donc penser à minimiser les résultats bruts de la DSC afin de s'assurer une marge de sécurité suffisante quant au seuil de déclenchement d'une décomposition.

D'autre part, la température d'ébullition du composé le plus volatile (2-butanol) est de 99 °C. Lors d'expériences menées à pression atmosphérique, on privilégiera cette limite afin d'éviter l'ébullition du réactif.

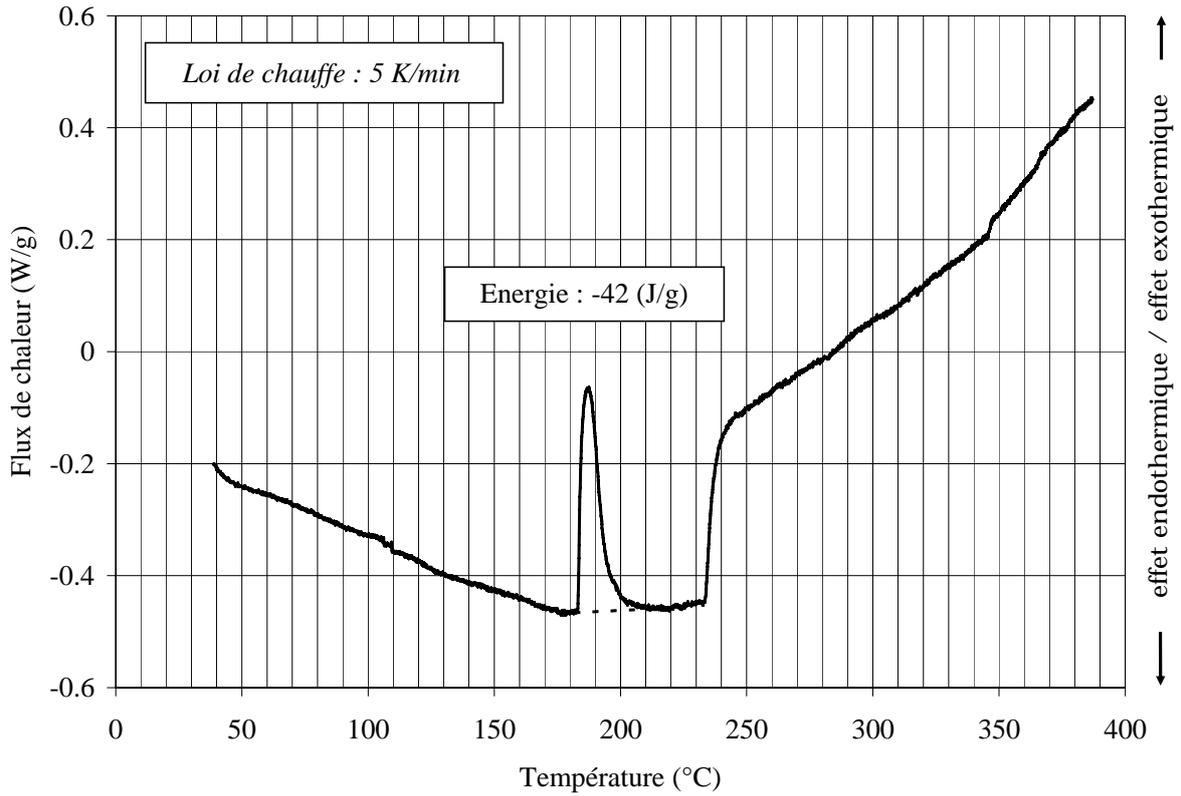


Figure 2.11. Courbe de DSC obtenue pour un échantillon de 2-butanol pur {DSC n°1}

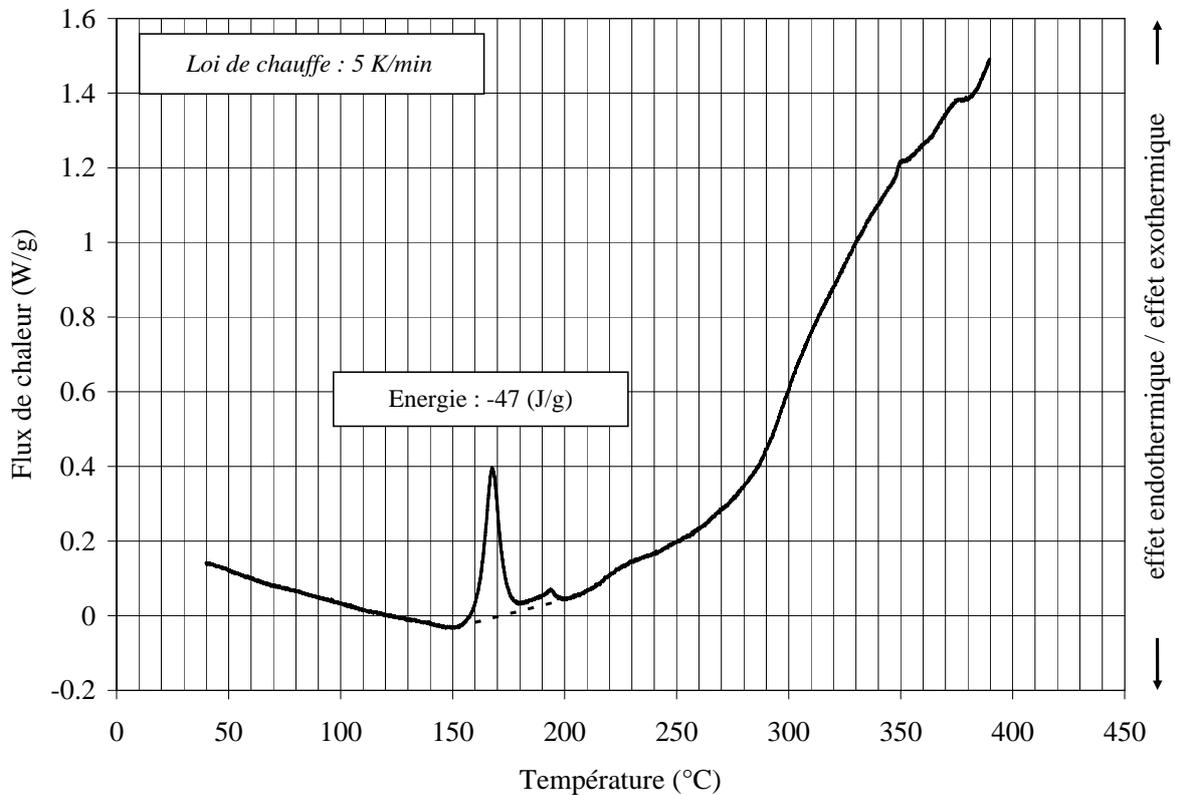


Figure 2.12. Courbe de DSC obtenue pour un échantillon d'anhydride propionique pur {DSC n°2}

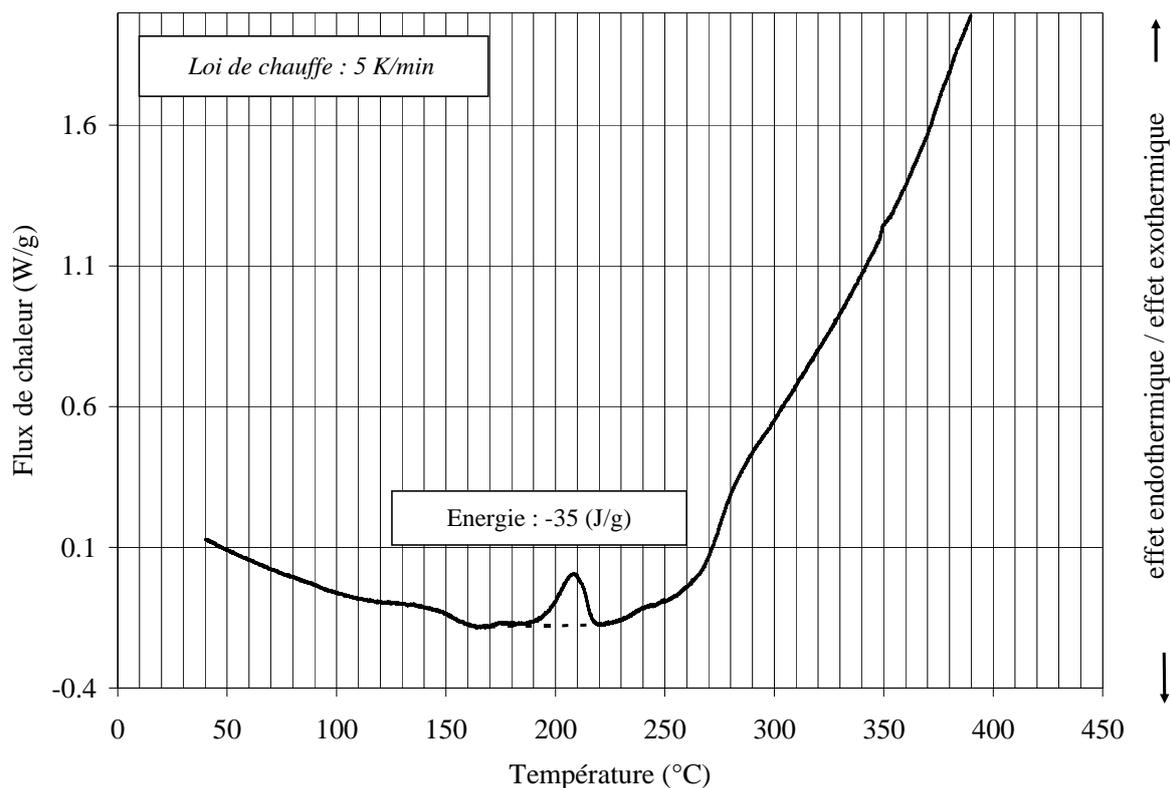


Figure 2.13. Courbe de DSC obtenue pour un échantillon d'acide propionique pur {DSC n°3}

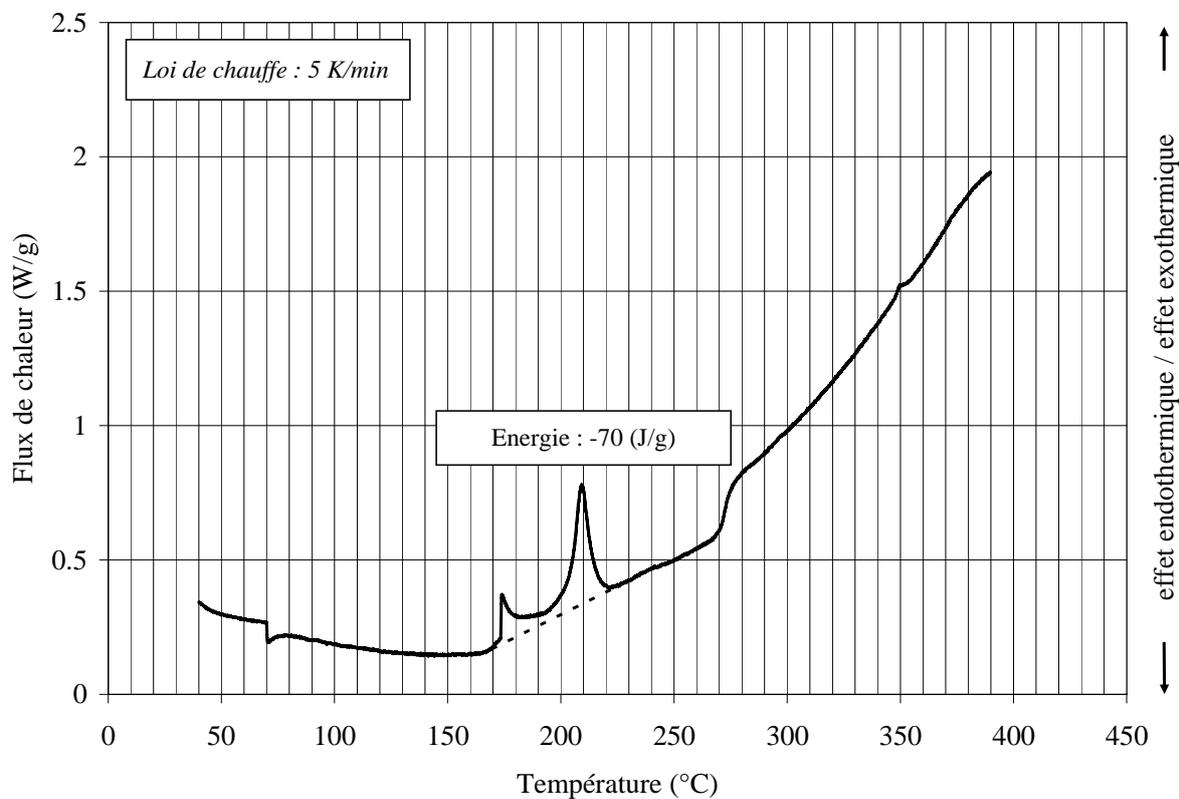


Figure 2.14. Courbe de DSC obtenue pour un échantillon de propionate de butyle pur {DSC n°4}

2.3.3 ENTHALPIE DE MELANGE

Alos et al. (1996) ont mis en évidence une enthalpie de mélange des réactifs. Afin de quantifier ce phénomène, des essais sont réalisés dans le calorimètre isotherme C80.

2.3.3.1 Protocole expérimental

L'étude du mélange des deux réactifs est réalisée grâce à la cellule de retournement du calorimètre C80. Celle-ci permet en effet de mettre en contact et de mélanger les deux réactifs préalablement portés à la même température. Le 2-butanol est introduit dans un premier compartiment. Une quantité d'anhydride propionique est ensuite disposée dans un autre compartiment adjacent, séparé du premier par un piston. Après atteinte de l'équilibre thermique dans l'appareil, le retournement du calorimètre est déclenché, ayant pour effet le mélange des deux produits. Les conditions opératoires des expériences réalisées en C80 sont détaillées dans le Tableau 2.5. La masse de la cellule complète est mesurée avant et après chaque expérience afin de s'assurer qu'il n'y a pas eu perte de confinement pendant l'acquisition des résultats.

Tableau 2.5. Conditions opératoires des expériences effectuées en C80

N° C80	2-butanol (mg)	anhydride propionique (mg)	Masse Totale (mg)	Température (°C)
C80 n°1	134,02	201,34	335,36	40
C80 n°2	111,60	200,13	311,73	30

2.3.3.2 Résultats et interprétations

Les résultats obtenus se présentent sous la forme d'une courbe représentant l'évolution du flux de chaleur au cours du temps (cf. Figure 2.15 et Figure 2.16). On observe au moment du retournement de la cellule un signal endothermique. Or les deux réactifs sont à la même température au moment du mélange. De plus, à basse température et en l'absence de catalyseur, la cinétique de la réaction d'estérification est lente. On en conclut donc que l'effet endothermique observé à la suite du retournement est dû au mélange des deux réactifs.

Sur la première expérience, après le pic endothermique, on observe également un effet exothermique, certainement dû à la réaction d'estérification. La réaction n'a pas lieu lorsque l'on travaille à température plus basse dans la deuxième expérience. Les résultats de l'enthalpie de mélange des deux réactifs sont consignés dans le tableau suivant (la valeur de l'enthalpie est donnée par gramme de mélange) (cf. Tableau 2.6).

Tableau 2.6. Mesure de l'enthalpie de mélange dans la cellule de retournement du C80

N° C80	Enthalpie de mélange (ΔH_{mel})	
	(J.g ⁻¹)	(kJ.mol ⁻¹)
C80 n°1	22,1	4,8
C80 n°2	19,6	4,0

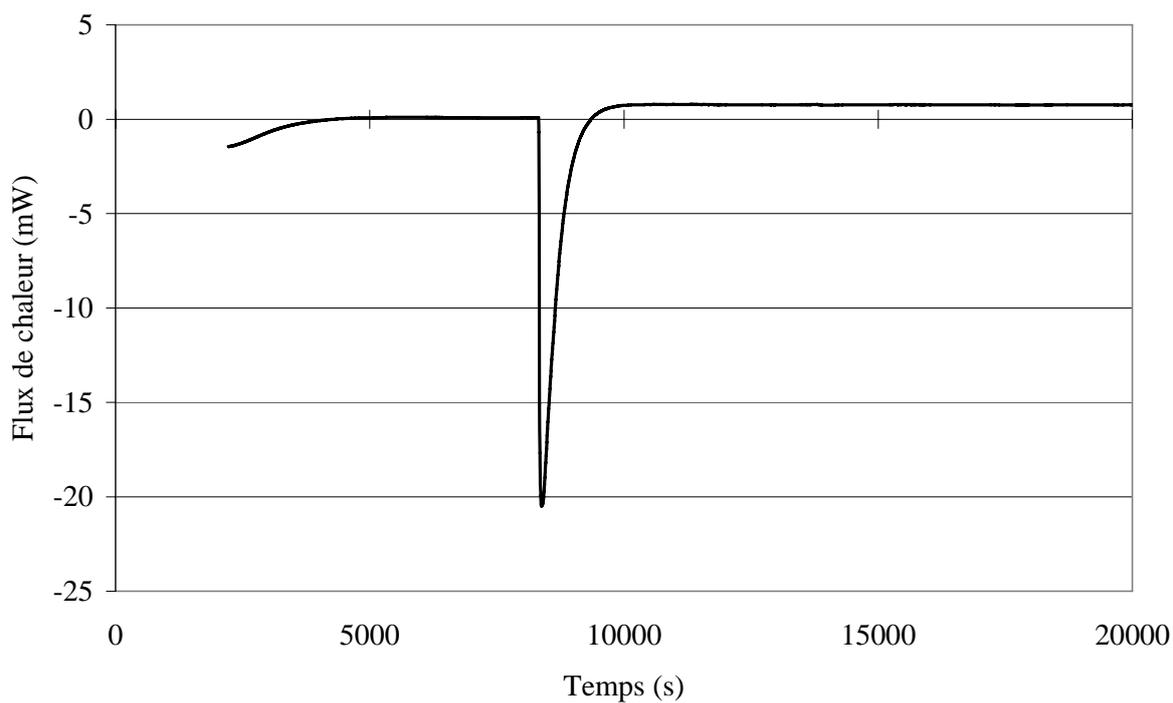


Figure 2.15. Courbe du flux de chaleur dégagé au cours de l'expérience C80 n°1

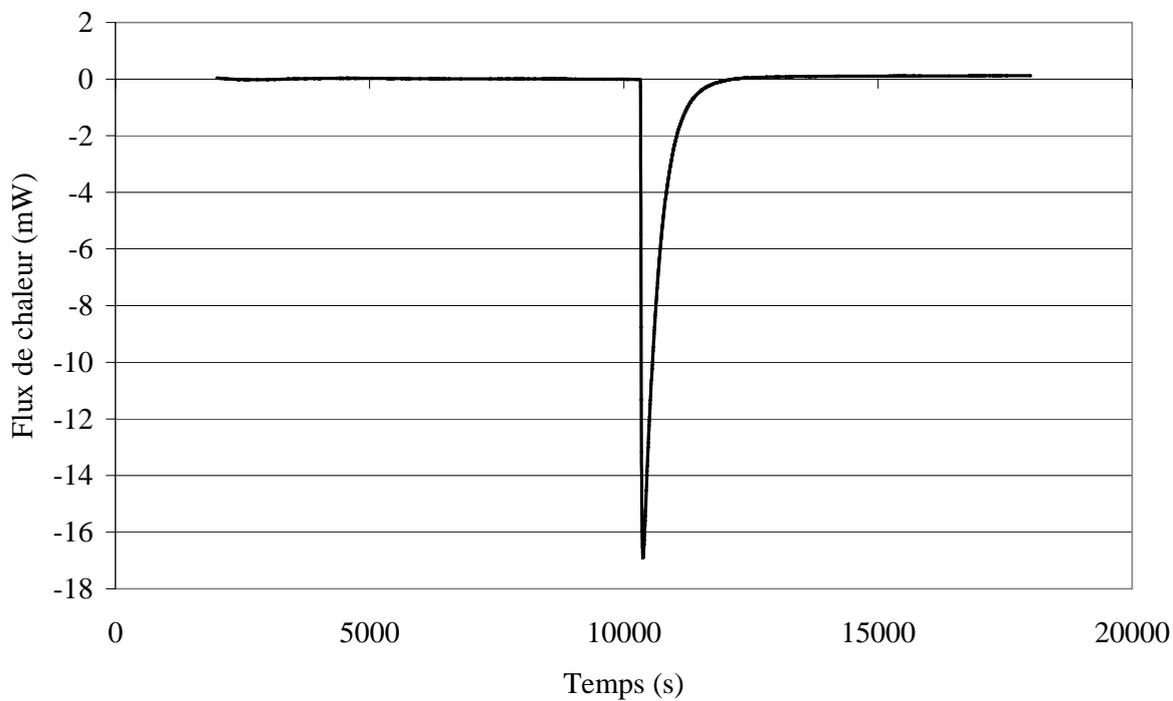


Figure 2.16. Courbe du flux de chaleur dégagé au cours de l'expérience C80 n°2

2.4 ANALYSE PRELIMINAIRE DES DANGERS LIES A LA REACTION

Après avoir évalué les dangers liés aux produits, l'objectif suivant est d'examiner les dangers inhérents à la réaction chimique. C'est pourquoi, ce paragraphe est entièrement consacré à la détermination expérimentale du comportement thermique et cinétique de la réaction. La présentation des données relatives à l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol extraites des ressources bibliographiques a d'ores et déjà fourni un certain nombre d'indications utiles, en particulier l'existence d'un modèle cinétique empirique développé dans des travaux antérieurs. Toutefois, ces informations n'ont pas permis de conclure sur un éventuel risque de décomposition du milieu réactionnel. Ainsi, dans un premier temps, des expériences menées sur différents appareils calorimétriques (DSC, C80, RSST) viennent compléter ces travaux. Une deuxième partie traite de la validation du modèle cinétique issu de la littérature. Pour cela, les résultats des expériences menées dans un calorimètre de réaction RC1 sont comparés à ceux obtenus avec un programme de simulation mettant en œuvre le modèle cinétique.

2.4.1 STABILITE THERMIQUE DU MELANGE REACTIONNEL

La méthode de calorimétrie différentielle (DSC) peut également être utilisée dans le cadre de la détermination de la stabilité thermique d'un mélange de produits. Elle permet ainsi d'identifier le comportement d'un mélange de deux réactifs selon les températures auxquelles celui-ci est exposé. Mais avant toute chose, il faut s'assurer que le mélange des deux réactifs est stable à température ambiante. En effet, si ce n'est pas le cas, des effets thermiques peuvent éventuellement prendre place avant que le creuset ne soit disposé dans le four et ainsi fausser les résultats.

2.4.1.1 Stabilité du mélange à température ambiante

Afin de s'assurer de la stabilité du mélange des deux réactifs à température ambiante, le protocole suivant est mis en place : une quantité donnée d'un des deux réactifs (2-butanol) est introduite dans un creuset en inox. Celui-ci est ensuite placé dans le four. Après stabilisation thermique, une quantité similaire du second réactif (anhydride propionique) est introduite dans le creuset resté ouvert. Le calorimètre enregistre les phénomènes thermiques tout au long de cette manipulation. Pour étudier la stabilité du mélange à température ambiante en présence d'acide sulfurique, on suit le même protocole mais en introduisant initialement dans le creuset une quantité donnée d'un mélange de 2-butanol et d'acide sulfurique (1,5 % en masse par rapport à la masse de 2-butanol). Le Tableau 2.7 précise les conditions opératoires de deux expériences dont les thermogrammes sont représentés sur la Figure 2.17 et la Figure 2.18.

Tableau 2.7. Conditions opératoires des expériences effectuées en DSC à creuset ouvert

N° DSC	2-butanol (mg)	anhydride propionique (mg)	acide sulfurique (%)
DSC n°5	3,60	3,76	---
DSC n°6	3,56	3,76	1,5

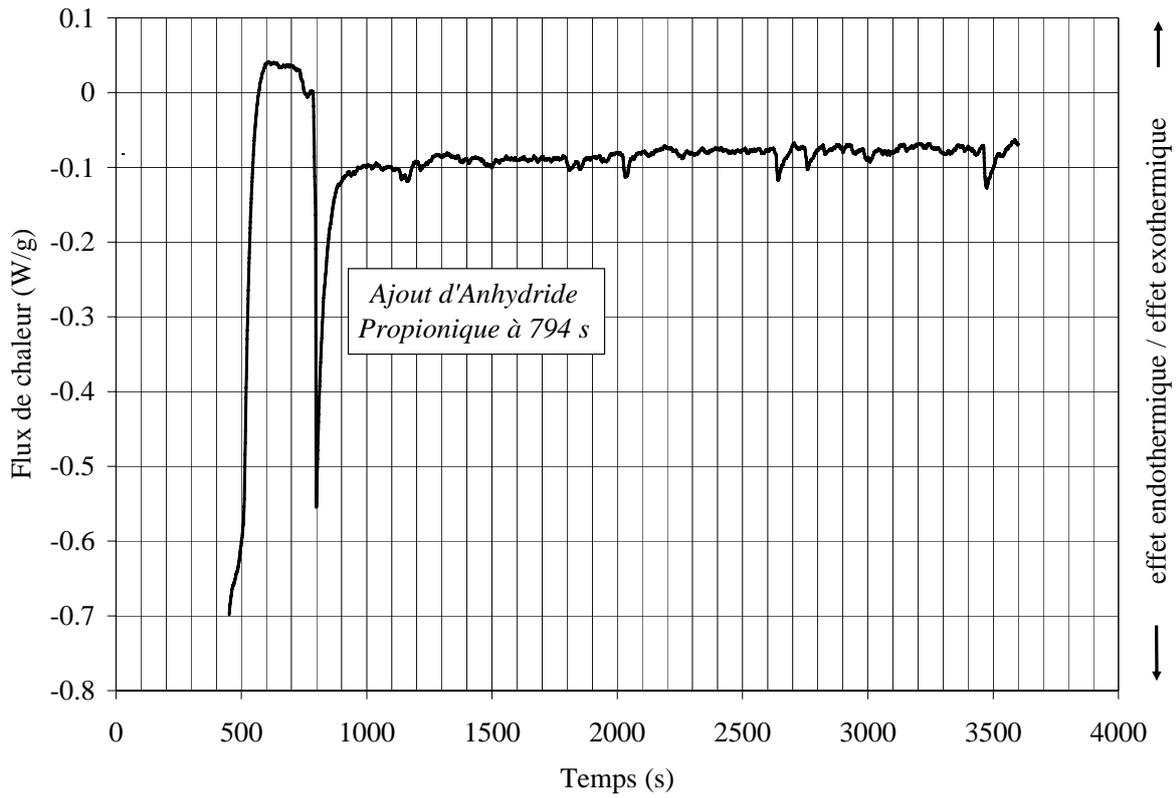


Figure 2.17. Etude de la stabilité du mélange 2-butanol/anhydride propionique à température ambiante dans le calorimètre différentiel DSC à creuset ouvert {DSC n°5}

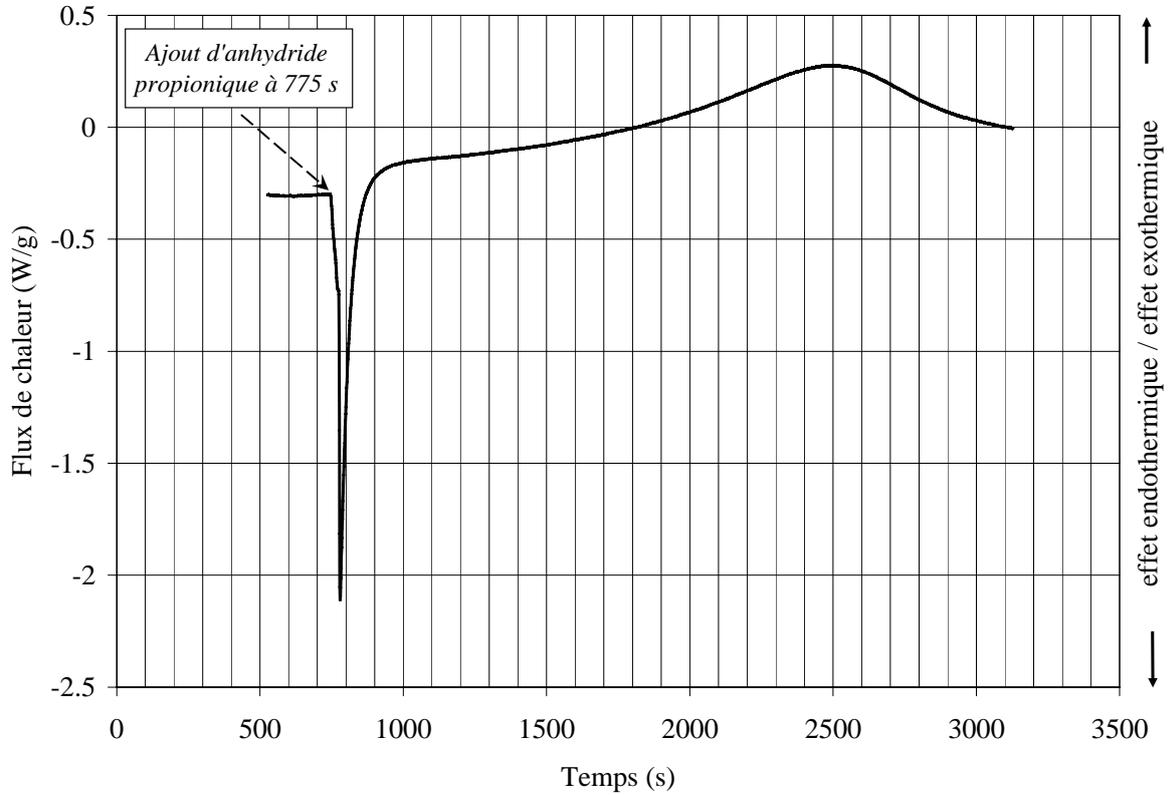


Figure 2.18. Etude de la stabilité du mélange 2-butanol/anhydride propionique à température ambiante et en présence d'acide sulfurique dans le calorimètre différentiel DSC à creuset ouvert {DSC n°6}

Conformément aux résultats obtenus précédemment dans le C80, on observe dans les deux cas un effet endothermique lors de l'ajout du second réactif. D'autre part, on constate qu'en l'absence de catalyseur, il n'y a pas d'autre effet thermique, ce qui signifie que le mélange est stable. En revanche, en présence d'acide sulfurique, on observe un effet exothermique à la suite de l'ajout du second réactif, dû au démarrage de la réaction d'estérification. Il n'est donc pas possible de garantir que le mélange des deux réactifs est stable à température ambiante en présence de catalyseur.

2.4.1.2 Comportement thermique du mélange réactionnel

La stabilité thermique à température ambiante et en l'absence de catalyseur du mélange 2-butanol/anhydride propionique ayant été prouvée précédemment, ce dernier est soumis à une rampe de température afin d'en étudier la stabilité sur une gamme de températures donnée. Un mélange équimassique des deux réactifs est introduit dans un creuset en inox, ensuite serti et introduit dans le four. L'échantillon est alors soumis à une augmentation régulière de température de 0 à 400 °C suivant une loi de chauffe de 5 °C.min⁻¹. Sur le thermogramme obtenu (cf. Figure 2.19 et Tableau 2.8) on observe deux pics. La première exothermie détectée par le calorimètre à environ 80 °C correspond certainement à la réaction principale et libère une énergie de -160 J.g⁻¹ entre 80 °C et 175 °C. La présence d'un deuxième pic pourrait s'expliquer par une éventuelle réaction de décomposition du milieu réactionnel ou d'un des produits de la synthèse. Cette décomposition génère une énergie faible (-42 J.g⁻¹) et le phénomène ne démarre qu'après 180 °C.

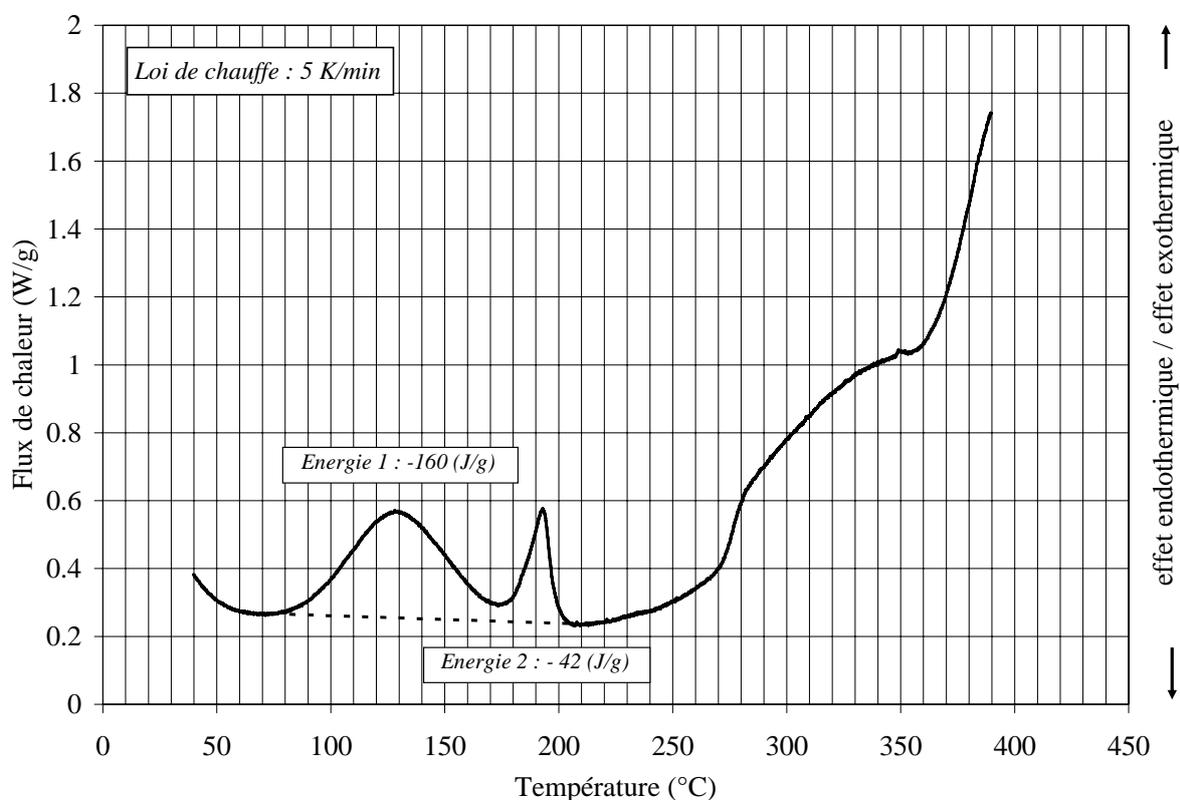


Figure 2.19. Thermogramme DSC d'un mélange 2-butanol/anhydride propionique soumis à une rampe de température {DSC n°7}

Tableau 2.8. Résultats de l'expérience en DSC pour un mélange 2-butanol/anhydride propionique soumis à une rampe de température de 0 à 400 °C

N° DSC	Nature de l'échantillon	Masse de l'échantillon (mg)	Energie pic n°1 (J.g ⁻¹)	Energie pic n°2 (J.g ⁻¹)
DSC n°7	2-butanol et anhydride propionique	2,18	-160	-42

Bien que l'énergie dégagée par le deuxième pic reste faible, le risque d'une décomposition du milieu existe et il convient d'approfondir cet aspect. C'est l'objet du paragraphe suivant.

2.4.2 ETUDE DU RISQUE DE DECOMPOSITION DU MILIEU REACTIONNEL

2.4.2.1 Mélange réactionnel final

A ce stade de l'étude, il est important de déterminer s'il y a bien existence d'une réaction de décomposition, notamment en présence d'acide sulfurique et si elle présente un danger potentiel lors de la mise en œuvre de cette réaction à plus grande échelle. Afin de vérifier si une réaction de décomposition est susceptible d'être déclenchée, en cas de dérive du système, on étudie le risque de décomposition du produit final de la réaction (scénario d'emballement thermique). Un dispositif expérimental simple est réalisé pour synthétiser les produits de la réaction à petite échelle afin de disposer d'échantillons à analyser en calorimétrie.

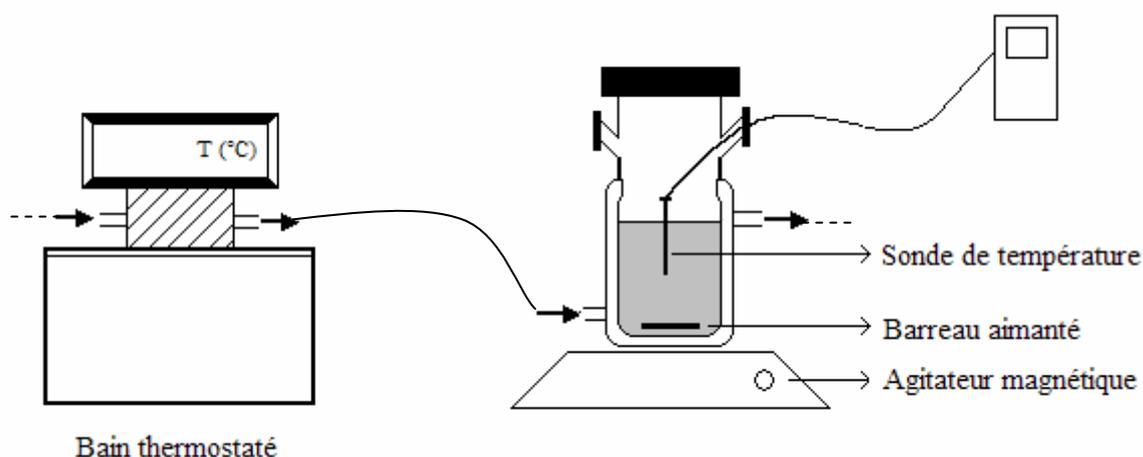


Figure 2.20. Dispositif expérimental pour la synthèse du produit final de la réaction d'estérification

On suit le protocole suivant :

- Le 2-butanol et l'acide sulfurique sont introduits dans un réacteur en verre d'une capacité de 50 mL et muni d'une double enveloppe,

- Un barreau aimanté et un agitateur magnétique permettent de régler la vitesse d'agitation à 300 tr.min^{-1} ,
- La température de la double enveloppe est fixée à $40 \text{ }^\circ\text{C}$,
- L'anhydride propionique, qui a préalablement été chauffé à la température opératoire, est introduit en quantité équimolaire dans le milieu réactionnel.
- Le système est ensuite fermé et la température relevée régulièrement au cours du temps.

Afin de s'assurer que la réaction est complète, l'expérience est menée sur plus de 24 h. L'échantillon de 50 mL obtenu correspond au produit de la réaction d'estérification.

2.4.2.2 Etude du risque de décomposition en RSST

On rappelle que le RSST est un outil de calorimétrie pseudo-adiabatique pour la détermination des paramètres thermiques et cinétiques dans la phase d'emballage de réaction.

Le protocole expérimental consiste à introduire 10 mL du produit synthétisé et de le soumettre à une rampe de température sous une pression de 4 bars et avec une loi de vitesse de $2 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ jusqu'à une température de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (cf. Figure 2.21). Deux capteurs permettent de suivre l'évolution de la pression et de la température au sein de l'échantillon. Un emballement de réaction se traduit généralement par une augmentation très rapide et importante, voire violente de la pression au sein de la cellule. Or le résultat de l'essai ne met pas en évidence une montée significative de pression et permet de confirmer le fait qu'il n'y a pas de décomposition violente du milieu. La seule augmentation de pression coïncide avec un palier de température et s'explique par une phase d'évaporation du milieu réactionnel. On en conclut donc qu'il n'y a pas de risque de réaction de décomposition fortement exothermique pour ce système réactionnel.

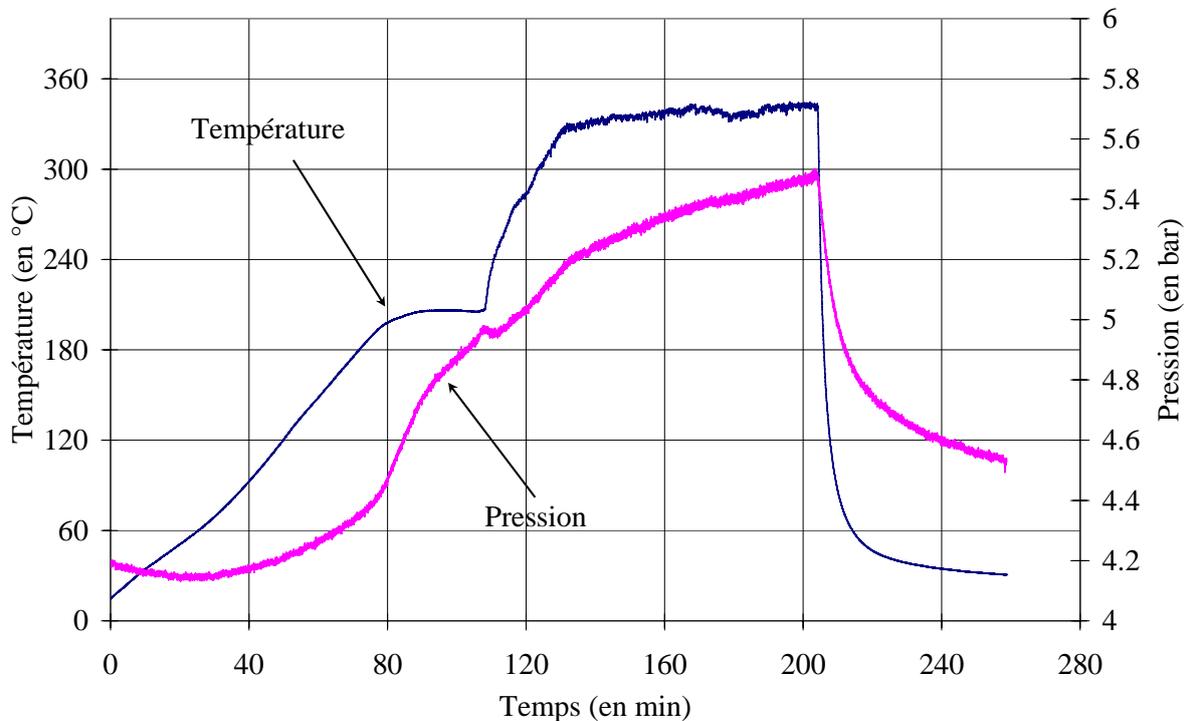


Figure 2.21. Essai en RSST effectué sur le produit de synthèse de la réaction d'estérification

2.4.3 PROGRAMME DE SIMULATION POUR LA VALIDATION DU MODELE CINETIQUE EN MODE SEMI CONTINU

La détermination de la loi cinétique est une étape déterminante dans la caractérisation d'un procédé chimique susceptible d'emballement thermique. Elle permet en effet de compléter les informations obtenues en calorimétrie afin de prévoir l'évolution dynamique du système en cas de dérive du procédé.

Dans le cas de l'estérification de l'anhydride propionique, il vient d'être démontré qu'il n'y a pas de risque lié à une réaction de décomposition. Cependant, la connaissance de la cinétique reste une étape indispensable pour la mise en œuvre en sécurité de cette réaction dans tous types de procédés et sera donc utile à plusieurs reprises dans la suite de ces travaux. Le modèle cinétique empirique proposé dans la littérature est adopté pour le reste de l'étude. Mais afin de nous conforter dans ce choix, une attention particulière a été portée à la validation de ce modèle à l'aide de nos propres résultats expérimentaux. Dans ce cadre, un programme de simulation a été développé pour simuler le comportement dynamique de la réaction dans un procédé semi continu.

2.4.3.1 Modélisation d'un procédé semi continu

L'unité de production choisie en vue de simuler la réaction d'étude correspond à un procédé de type batch ou semi batch. Le réacteur est doté d'une agitation mécanique, d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide de refroidissement, qui permet de réguler la température du milieu réactionnel ainsi que d'une alimentation pour l'ajout éventuel d'un catalyseur et d'un réactif. La Figure 2.22 présente un schéma simplifié de l'installation.

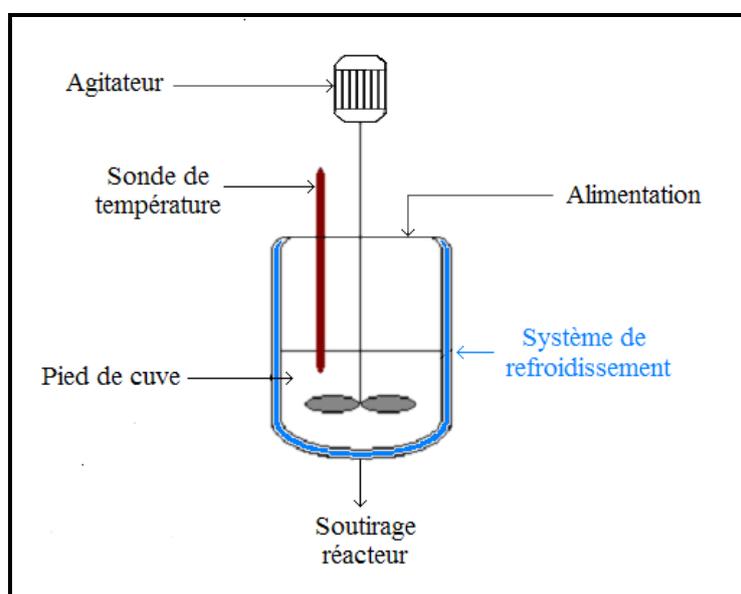


Figure 2.22. Schéma de l'unité de production semi continue modélisée par le programme de simulation

Le pied de cuve est constitué par un volume initial de 2-butanol et d'acide sulfurique dans le cas où la réaction est catalysée. La conduite expérimentale modélisée au sein du programme suit alors deux étapes principales : la première correspond à l'ajout du second réactif (anhydride propionique) et la seconde au déroulement propre de la réaction à partir de la fin de cet ajout. De plus, le réacteur peut fonctionner, selon le choix de l'utilisateur, en mode isotherme ou adiabatique.

La modélisation tient également compte des hypothèses suivantes :

- Le système est parfaitement agité : la température ainsi que les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel sont uniformes,
- En mode isotherme, la température du milieu réactionnel est constante et ne subit aucune fluctuation,
- En mode adiabatique, la totalité de la chaleur dégagée par la réaction est accumulée au sein du milieu réactionnel et il n'y a aucun échange thermique avec le milieu environnant extérieur,
- Les réactions chimiques ont lieu uniquement en phase homogène liquide,
- On néglige la variation éventuelle de volume due au mélange (phénomènes de compression ou de dilatation).

2.4.3.2 Modèle mathématique

Le programme de simulation a été développé dans le but de prédire le comportement dynamique d'un procédé semi continu. Le modèle mathématique prend en compte des termes différentiels caractéristiques du comportement dynamique du système. Cet outil donne alors accès à l'évolution au cours du temps des différentes concentrations, du volume réactionnel et de la température en fonction des conditions opératoires et de la cinétique de la réaction.

Pour la mise en œuvre de la réaction d'estérification, le système d'équations différentielles à résoudre est de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_{2but}}{\partial t} = -r_1 \cdot V_r \quad (2.8) \\ \frac{\partial n_{anhP}}{\partial t} = d - r_1 \cdot V_r \quad (2.9) \\ \frac{\partial n_{propB}}{\partial t} = r_1 \cdot V_r \quad (2.10) \\ \frac{\partial n_{acP}}{\partial t} = r_1 \cdot V_r \quad (2.11) \\ \frac{\partial n_{cat1}}{\partial t} = r_{cat} \cdot V_r \quad (2.12) \\ \frac{\partial n_{cat2}}{\partial t} = -r_{cat} \cdot V_r \quad (2.13) \\ \frac{\partial V_r}{\partial t} = dv \quad (2.14) \\ \frac{\partial T_r}{\partial t} = \frac{r_1 \cdot V_r \cdot \Delta Hr}{m_r \cdot Cp_r} \quad (2.15) \end{array} \right.$$

Avec,

n_{2but} : Quantité de matière de 2-butanol (mol)
 n_{anhP} : Quantité de matière d'anhydride propionique (mol)
 n_{propB} : Quantité de matière de propionate de butyle (mol)
 n_{acP} : Quantité de matière d'acide propionique (mol)
 n_{cat1} : Quantité de matière de catalyseur 1 (mol)
 n_{cat2} : Quantité de matière de catalyseur 2 (mol)
 V_r : Volume du milieu réactionnel (L)
 d : Débit molaire d'addition ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)
 dv : Débit volumique d'addition ($\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)
 T_r : Température du milieu réactionnel (K)
 ΔHr : enthalpie de réaction ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 m_r : masse du milieu réactionnel (kg)
 Cp_r : capacité calorifique du mélange ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

L'expression des vitesses de réaction r_1 et r_{cat} est directement empruntée aux données de la littérature (cf. équations (2.5) et (2.6)). En outre le programme fait également le calcul intermédiaire de la fonction d'acidité (cf. équation (2.7)).

La résolution du système d'équations se divise en deux étapes. Dans une première étape de calcul, l'anhydride propionique est additionné au milieu réactionnel selon un débit molaire d préalablement défini par l'utilisateur. Au cours de cette étape, le débit volumique d'addition dv est non nul et le volume réactionnel augmente. La deuxième étape de calcul coïncide avec la fin de l'ajout du second réactif. Ainsi, les débits molaire et volumique s'annulent et le volume reste constant. Le programme offre la possibilité de faire plusieurs additions en multipliant les étapes de calcul.

Dans le cas où la réaction n'est pas catalysée, la concentration en acide sulfurique (cat_1) ainsi que la formation d'un second catalyseur (cat_2) qui interviennent respectivement dans les équations (2.12) et (2.13) ne sont pas prises en compte.

De même, en mode isotherme la température du milieu réactionnel étant constante pendant toute la durée de l'opération, l'équation (2.15) n'est pas prise en compte lors de la résolution du modèle.

Le système d'équations différentielles est résolu par utilisation de la méthode de Runge Kutta.

2.4.3.3 Première validation du programme

Le programme de simulation a été construit autour du modèle cinétique proposé par Galvan et al. (1996). Afin de vérifier la cohérence du programme, les résultats de simulation sont comparés aux points expérimentaux publiés par les mêmes auteurs pour quatre expériences. Chacune d'entre elles suit le protocole opératoire explicité ci-dessus pour un temps d'addition de l'anhydride de 20 secondes et une température du milieu réactionnel constante et égale à 30 °C. Seul le rapport des quantités de matière entre anhydride propionique, 2 butanol et acide propionique change ainsi que la fraction molaire d'acide sulfurique (cf.

Tableau 2.9)

Tableau 2.9. Conditions opératoires des quatre expériences utilisées pour la validation du programme

	Tr (K)	$n_{anhP}/n_{2but}/n_{acP}$	x_{sul} (%)
Expérience a	303,2	1/1/0	3,0
Expérience b	303,2	1/1/1	2,0
Expérience c	303,2	1/1/2	1,5
Expérience d	303,2	2/2/1	2,4

Pour chaque expérience, les profils de conversion relatifs au propionate de butyle et au 2-butanol ont été tracés : les courbes lissées correspondent aux résultats de la simulation et les points et croix sont extraits de l'article. Ils ont été obtenus par analyse chromatographique d'échantillons prélevés au cours du temps. Sur la Figure 2.23, on peut observer la quasi superposition des deux sources de résultats. Ceci vient confirmer la validité du programme.

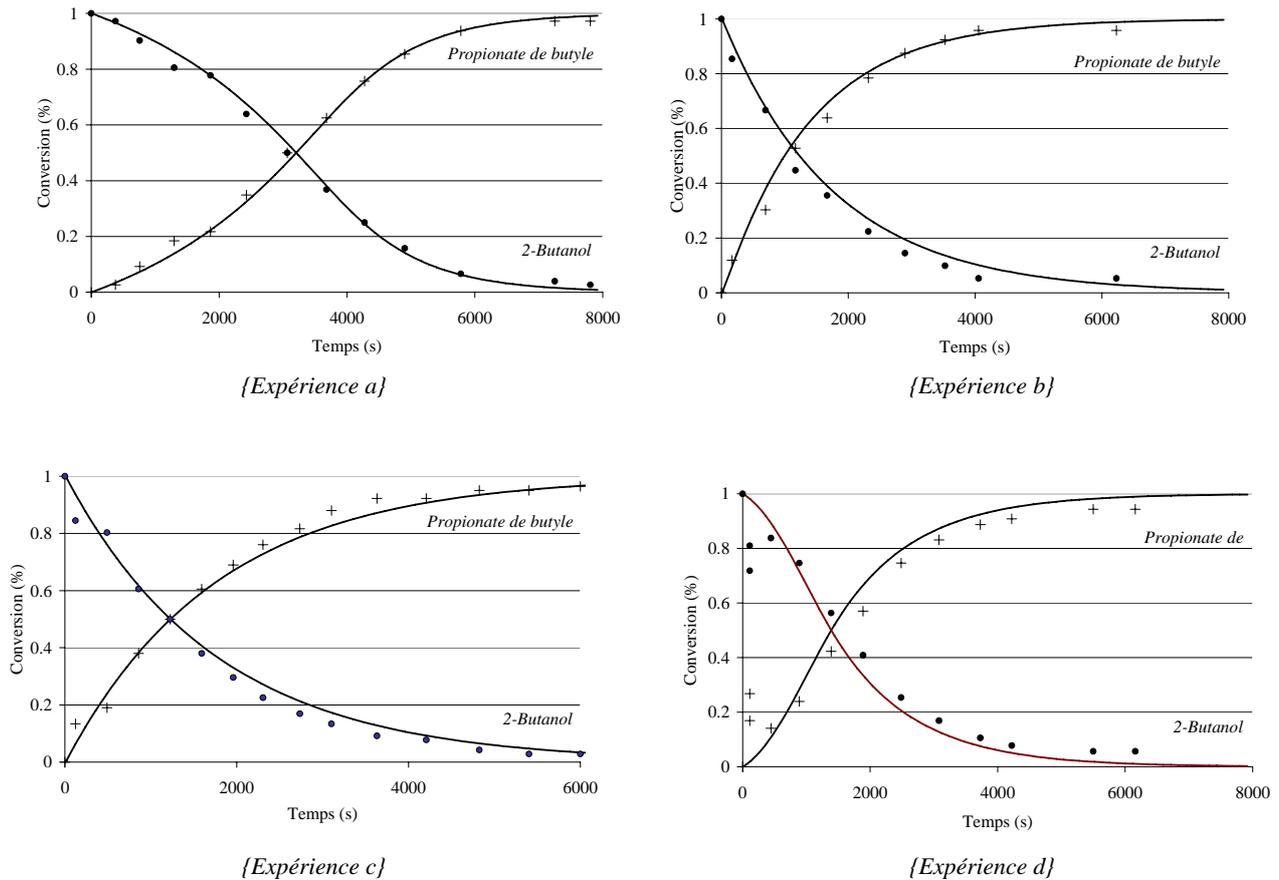


Figure 2.23. Résultats expérimentaux (+ et •) et courbes de simulation (—) obtenus pour la réaction d'estérification catalysée par de l'acide sulfurique : {Expérience a} à {Expérience d}

2.4.4 ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE ET CINETIQUE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION

Des expériences calorimétriques préliminaires ont permis d'obtenir des informations sur le comportement thermique de la réaction en mettant en œuvre des échantillons de l'ordre de quelques milligrammes à quelques dizaines de grammes. L'étape suivante consiste à mettre en œuvre la réaction à l'échelle du litre afin de valider le modèle cinétique à l'aide du programme développé à cet effet. L'utilisation d'un calorimètre de réaction est apparue judicieuse pour plusieurs raisons : tout d'abord il dispose des mêmes caractéristiques que le procédé modélisé dans le programme de simulation, ensuite parce qu'il est doté d'un système d'acquisition permettant d'étudier les effets thermiques de la réaction.

2.4.4.1 Protocole expérimental

Au cours de ces travaux, deux séries d'expériences indépendantes ont été réalisées sur deux calorimètres de réaction distincts : une première série de manipulations a été effectuée au laboratoire de sécurité des procédés chimiques de l'INERIS sur un réacteur RC1 de deux litres en verre. Une seconde série d'expériences s'est déroulée au Laboratoire de Génie Chimique sur un calorimètre de réaction RC1 en verre d'une capacité de 1 litre. La deuxième série d'expériences a permis de compléter les résultats en incluant le dosage d'un des deux réactifs.

Tous les essais suivent le même protocole. Au préalable, l'ensemble des étapes automatisées est préprogrammé grâce au logiciel Win RC.

On introduit tout d'abord une masse donnée de 2-butanol dans l'enceinte du réacteur. La mise en route du logiciel permet de régler la vitesse d'agitation ainsi que la température au sein du réacteur. Lorsque l'équilibre est atteint entre la température du réactif et celle de la double enveloppe, une première calibration est effectuée. Celle-ci permet de déterminer la valeur de la capacité calorifique du réactif ($C_{p,r}$) ainsi que du coefficient global de transfert (U). Lorsque l'équilibre thermique est à nouveau établi, l'addition d'anhydride propionique se fait automatiquement, contrôlée par l'unité de régulation RD10 reliée à une pompe et une balance. La masse de réactif ajoutée et la température d'addition sont mesurées en temps réel. Une fois l'addition terminée, on attend la fin de la réaction pour effectuer une seconde calibration qui clôture l'expérience.

Au cours de la réaction, la température du réacteur est maintenue constante grâce à la régulation de la température de la double-enveloppe. Le calorimètre RC1 dispose d'un système de contrôle qui déclenche un arrêt d'urgence en cas de dépassement des seuils limites définis préalablement par l'utilisateur : par exemple une différence de température ($T_j - T_r$) au-delà de laquelle un programme d'urgence est déclenché. Pour éviter que ce système de sécurité ne se déclenche, il est apparu nécessaire pour certaines expériences d'ajouter le réactif en plusieurs fois (expériences n°5 à 8) ou d'allonger le temps d'addition (expériences n°12 à 15) lorsque le dégagement de chaleur risquait d'être trop important. Une seule réaction en batch a pu être réalisée à 30 °C. Dans le cas de plusieurs ajouts, un étalonnage est effectué entre chaque addition.

De plus, la valeur du volume doit être corrigée au cours de l'expérience afin de réajuster la valeur de la surface d'échange A intervenant dans les bilans thermiques et de masse calculés par le logiciel du RC1.

Lorsque la réaction est catalysée, l'acide sulfurique est introduit avec l'alcool avant la première calibration.

Pour toutes les expériences réalisées, les réactifs ont été introduits en quantités stoechiométriques. Les seuls paramètres qui diffèrent sont la température et la fraction massique (x_m) en acide sulfurique calculée par rapport à la masse initiale de 2-butanol.

Les quantités de matière ont été calculées afin d'obtenir un volume final de 1,5 L dans le premier calorimètre et de 0,7 L dans le deuxième calorimètre, de façon à assurer la plus grande aire d'échange possible.

L'option de reflux n'a pas été utilisée et toutes les expériences ont été menées à pression atmosphérique.

Dans les expériences n°9 à n°15, des échantillons ont été prélevés au cours du temps et analysés en CPG selon la méthode détaillée en Annexe 2, afin de suivre l'évolution de la réaction. Les échantillons sont prélevés à l'aide d'un « pipetman » automatique de 0,1 ml et dilués immédiatement dans l'heptane avec un taux de dilution de 250. Une mise au point préliminaire a permis de s'assurer que selon ce protocole, la réaction est arrêtée dans les échantillons prélevés. Le prélèvement s'effectue au niveau d'une ouverture disponible sur le couvercle du réacteur. Les échantillons sont ensuite dosés deux fois à un jour d'intervalle pour bien s'assurer de l'arrêt de la réaction.

2.4.4.2 Protocole opératoire

Les Tableaux 2.10 et 2.11 récapitulent les conditions opératoires de chaque expérience.

Tableau 2.10. Conditions opératoires des expériences 1 à 8 mises en œuvre dans le calorimètre de réaction RC1 du LSPC (INERIS)

	T_r	Nombre d'ajout	Temps d'ajout	Pied de cuve (2-butanol)	Alimentation (anhydride)	Catalyseur (acide sulf.)
	(°C)		(min)	mol	mol	x_m (%)
Expérience n°1	30	1	11	6,88	6,88	----
Expérience n°2	70	1	15	6,86	6,86	----
Expérience n°3	30	1	15	6,88	6,88	0,6
Expérience n°4	30	1	15	6,88	6,88	0,8
Expérience n°5	50	2	8	6,88	3,44	0,3
Expérience n°6	50	4	4	6,88	1,72	0,6
Expérience n°7	50	6	3	6,88	1,15	0,8
Expérience n°8	70	6	4	6,87	1,15	0,3

Tableau 2.11. Conditions opératoires des expériences 9 à 15 mises en œuvre dans le calorimètre de réaction RC1 du LGC (Toulouse)

	T_r	Nombre d'ajout	Temps d'ajout	Pied de cuve (2-butanol)	Alimentation (anhydride)	Catalyseur (acide sulf.)
	(°C)		(min)	mol	mol	x_m (%)
Expérience n°9	30	1	25	3,15	3,15	0,3
Expérience n°10	30	1	-	3,15	3,15	0,3
Expérience n°11	40	1	25	3,15	3,15	0,3
Expérience n°12	50	1	50	3,15	3,15	0,3
Expérience n°13	60	1	30	3,15	3,15	0,3
Expérience n°14	50	1	35	3,15	3,15	0,5
Expérience n°15	50	1	40	3,15	3,15	0,7

2.4.4.3 Exploitation des résultats

L'exploitation des résultats obtenus lors de la mise en œuvre de la réaction dans le calorimètre RC1, est faite grâce au logiciel associé à l'appareil appelé « Win RC ». Celui-ci permet d'une part, d'avoir accès aux variables mesurées en ligne au cours des expériences et d'autre part d'effectuer les bilans massiques et thermiques. A la fin de chaque expérience, le logiciel calcule automatiquement la chaleur dégagée par la réaction au cours du temps (Q_r en W). L'intégration de cette courbe sur un domaine préalablement délimité par l'utilisateur permet d'obtenir une valeur pour l'enthalpie de réaction (ΔH_r en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le logiciel calcule également la conversion thermique sur le domaine d'intégration. Les bornes du domaine choisies pour l'intégration correspondent d'une part au début de l'ajout de l'anhydride et d'autre part à la fin de la réaction déterminée par l'opérateur lorsque la température de la double enveloppe se stabilise et devient égale à la température du milieu réactionnel.

2.4.4.4 Enthalpie de réaction

L'exploitation des résultats permet dans un premier temps d'évaluer l'enthalpie de réaction. On rappelle que la valeur de l'enthalpie donnée dans la littérature est de $62,5 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le Tableau 2.12.

Tableau 2.12. Enthalpie de réaction calculée par le logiciel Win RC

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8
T_r (°C)	30	70	30	30	50	50	50	70
$\Delta H_r'$ (kJ.mol ⁻¹)	0,29	- 44,6	- 57,5	- 57,9	- 58,3	- 58,2	- 57,2	- 58,1

	Exp. 9	Exp. 10	Exp. 11	Exp. 12	Exp. 13	Exp. 14	Exp. 15
T_r (°C)	30	30	40	30	50	60	50
$\Delta H_r'$ (kJ.mol ⁻¹)	- 52	- 55,3	- 61,2	- 64,1	- 65,8	- 64	- 64,2

Cependant, l'intégration intervenant dès le début de l'ajout d'anhydride, il faut soustraire l'enthalpie de mélange non prise en compte dans le bilan énergétique. Les résultats obtenus en C80, nous permettent d'écrire :

$$\Delta H_r = \Delta H_r' - 4,4 \quad (2.16)$$

Les résultats corrigés donnent alors :

Tableau 2.13. Enthalpie de réaction avec prise en compte de l'enthalpie de mélange des deux réactifs

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8
ΔH_r (kJ/mol)	- 4,11	- 49,0	- 61,9	- 62,3	- 62,7	- 62,6	- 61,6	- 62,5

	Exp. 9	Exp. 10	Exp. 11	Exp. 12	Exp. 13	Exp. 14	Exp. 15
ΔH_r (kJ/mol)	- 56,4	- 59,7	- 65,6	- 68,5	- 70,2	- 68,4	- 68,6

Concernant les expériences n°1, 9 et 10, les conditions opératoires favorisent une cinétique lente. Ainsi, bien que l'expérience ait été menée sur toute une journée, cela n'a pas été suffisant pour que la réaction soit totale au moment du dernier étalonnage. Les résultats correspondant ne reflètent donc pas la véritable exothermicité de la réaction.

Concernant la première série d'expériences, les résultats sont en accord avec ceux de la littérature. Le calcul de la moyenne et de l'écart type conduit au résultat final suivant :

$$\Delta H_r = 62,3 \pm 0,43 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (2.17)$$

2.4.4.5 Etude cinétique

Le programme de simulation décrit au chapitre 2.4.3 est utilisé afin de simuler le comportement dynamique de la réaction pour les conditions opératoires relatives à chacune des expériences mises en œuvre dans le RC1 (expériences 1 à 15). Pour chacune d'entre elles, le simulateur fournit l'évolution des quantités de matière et du volume au cours du temps. A partir de ces résultats, il est donc possible de calculer la conversion molaire à chaque instant.

D'autre part, le traitement des résultats à l'aide du logiciel « WinRC » inclut le calcul de la conversion thermique selon l'équation suivante :

$$\alpha(t) = \frac{\Delta Hr(t)}{\Delta Hr} \cdot 100 \quad (2.18)$$

Si l'on considère que la chaleur dégagée est entièrement due à la réaction principale, la conversion thermique au cours du temps est égale à la conversion molaire. Ainsi, pour chaque expérience, on superpose les deux courbes de conversion. La Figure 2.24 présente les résultats obtenus pour l'expérience n°3. De plus, pour les expériences 9 à 15, le prélèvement et l'analyse d'échantillons au cours du temps permettent d'obtenir l'évolution de la concentration du 2-butanol. La Figure 2.25 présente les résultats pour l'expérience n°12.

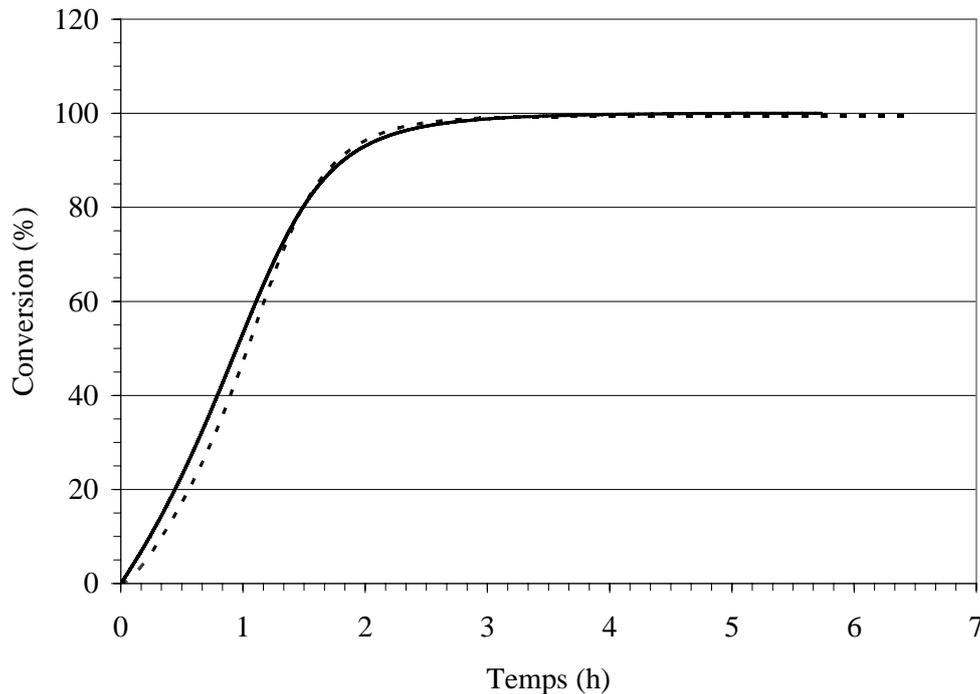


Figure 2.24. Comparaison entre la conversion thermique (---) fournie par le logiciel « Win RC » et la conversion molaire (—) calculée par le simulateur pour les conditions de l'expérience n°3

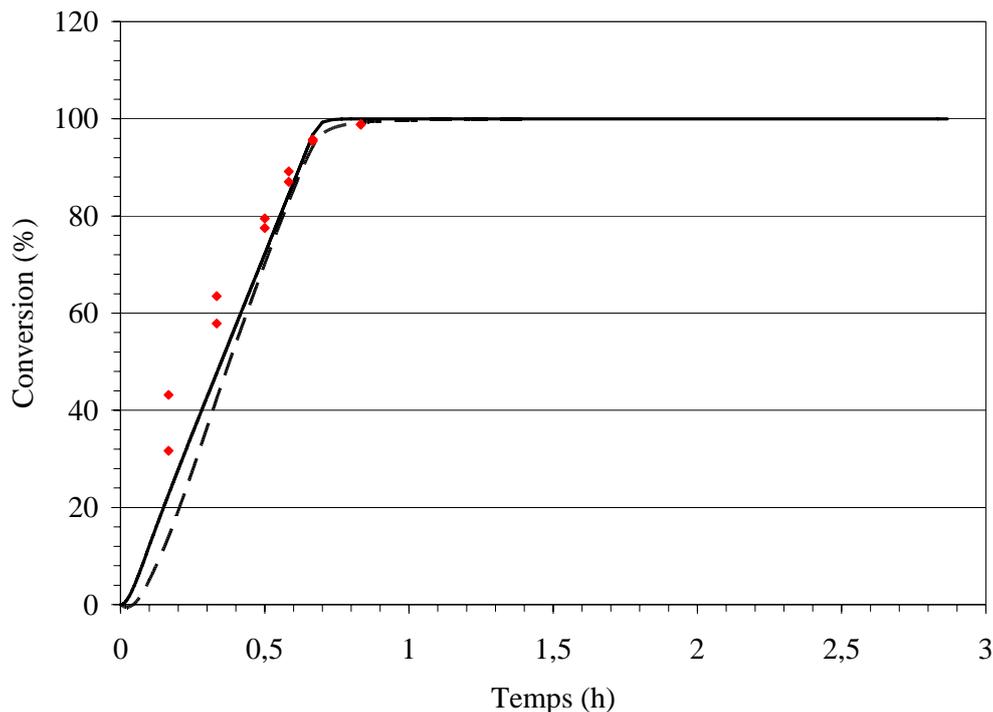


Figure 2.25. Comparaison entre la conversion thermique (---) fournie par le logiciel « Win RC », la conversion molaire (—) calculée par le simulateur et la conversion molaire obtenue par CPG (◆) pour les conditions de l'expérience n°12

La quasi-superposition des courbes permet d'affirmer que le programme de simulation rend compte correctement de l'évolution dynamique réelle du système. Ceci nous permet donc de confirmer la validité du modèle cinétique issu de la littérature et nous conforte pour son utilisation ultérieure.

2.5 ETUDE DE SECURITE EN MODE DISCONTINU

A ce stade de l'étude, la mise en œuvre de l'analyse préliminaire des risques a permis d'identifier les dangers liés aux produits et ceux liés à la réaction. Pour clôturer cette démarche, il conviendrait d'une part d'identifier les risques liés aux équipements et d'autre part d'étudier les mesures préventives et compensatoires nécessaires. Afin de mener jusqu'au bout notre réflexion, on envisage donc la mise en œuvre de la réaction d'estérification de l'anhydride propionique en mode discontinu dans un réacteur agité avec refroidissement. Le principal risque lié au procédé, outre un arrêt de l'agitation, est dans ce cas une défaillance du système de refroidissement ce qui l'expose alors à un éventuel emballement thermique homogène dû à un excès de température au sein de la masse réactionnelle. Le paragraphe suivant a pour vocation d'appliquer les études théoriques pour la prédiction du comportement adiabatique du procédé. Les modes compensatoires peuvent alors permettre un passage au mode semi continu ou au mode continu.

2.5.1 REACTION DE DECOMPOSITION

Les travaux présentés précédemment ont montré que l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol présentait une décomposition du milieu réactionnel mais très faiblement exothermique. Afin d'exploiter la globalité des méthodes de sécurité en mode discontinu, on complète ce cas d'étude en

supposant l'existence d'une réaction de décomposition énergétique dans le cas d'une dérive de procédé. Cette réaction est empruntée à une réaction de sulfonation : initiée à la température de 150 °C, elle devient rapide à partir de 190 °C. Elle est de plus très exothermique : son enthalpie de réaction est égale à $\Delta H_d = -800 \text{ kJ.kg}^{-1}$. Le Tableau 2.14 consigne les données calorimétriques disponibles pour cette réaction.

Tableau 2.14. Résultats de DSC pour la réaction de décomposition

Température (°C)	Q_{max} (W.kg ⁻¹)
190	40
200	60
210	100
220	170

On suppose d'autre part que cette réaction de décomposition suit la loi de Van't Hoff et que sa loi cinétique est d'ordre zéro :

$$r_d = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_d}{R \cdot T}\right) \quad (2.19)$$

Avec,

$$\begin{cases} k_0 & : \text{facteur pré exponentiel } (1,13 \cdot 10^6) \\ Ea_d & : \text{énergie d'activation } (91,9 \text{ kJ.mol}^{-1}) \end{cases}$$

En cumulant ces informations, on peut estimer les paramètres cinétiques :

k_0 (s ⁻¹)	1,13.10 ⁶
Ea_d (kJ.mol ⁻¹)	91,9

2.5.2 FONCTIONNEMENT EN MODE DISCONTINU

2.5.2.1 Accroissement adiabatique de température (ΔT_{ad})

En mode discontinu, l'accroissement de température adiabatique pour la réaction d'estérification est défini par l'expression (2.20). Le calcul du ΔT_{ad} est effectué dans les conditions les plus défavorables, c'est-à-dire en tout début de réaction lorsque l'accumulation des réactifs est la plus grande. Le calcul de la capacité calorifique ne prend donc en compte que les deux réactifs : 2-butanol et anhydride propionique.

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H_r \cdot n_{2but}}{\Sigma(n_i \cdot Cp_i)} \quad (2.20)$$

A partir de cette valeur, on peut accéder à la température maximale atteinte lors de la réaction de synthèse (MTSR) :

$$MTSR = \Delta T_{ad} + T_r \quad (2.21)$$

Où T_r est la température opératoire du milieu réactionnel.

Le Tableau 2.15 donne la valeur du ΔT_{ad} et du $MTSR$ associé pour différentes températures initiales du milieu réactionnel.

Tableau 2.15. Calcul des accroissements de température adiabatique et de la température $MTSR$ en fonction de la température initiale du milieu réactionnel

T_r (°C)	30	50	80
ΔT_{ad} (°C)	144	136	124
$MTSR$ (°C)	174	186	204

D'un point de vue sécurité, ces résultats ne sont pas satisfaisants. En effet, la réaction de décomposition considérée est initiée à partir de 150 °C. Or, en cas de panne de refroidissement, le Tableau 2.15 indique que la valeur de la $MTSR$ est au-delà de cette valeur. Par conséquent, en cas de perte de refroidissement le risque d'un emballement thermique n'est pas écarté. Cependant l'accroissement de température n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour juger des risques auxquels est exposé le procédé : le temps d'accès à la vitesse maximale de réaction en régime adiabatique (TMR) constitue également un renseignement précieux pour l'évaluation des risques.

2.5.2.2 Temps d'accès à la vitesse maximale de la réaction en régime adiabatique (TMR)

Le TMR est le temps écoulé entre le moment où le milieu est à la température $MTSR$ et celui où il atteint la température maximale de la réaction de décomposition alors que le milieu réactionnel se trouve toujours dans des conditions adiabatiques. De plus, on rappelle que la réaction de décomposition étant d'ordre zéro, son comportement dynamique ne sera pas influencé par une diminution de la concentration des réactifs.

Le TMR est défini par l'expression :

$$TMR = \frac{Cp_r \cdot R \cdot T_0^2}{Q_{\max} \cdot Ea_d} \quad (2.22)$$

Avec,

$$\left\{ \begin{array}{l} TMR : \text{temps d'accès à la vitesse maximale de la réaction en régime adiabatique (s)} \\ R : \text{constante des gaz parfaits (8,314 J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)} \\ T_0 : \text{température de début de décomposition (MTSR) (K)} \\ Q_{max} : \text{flux thermique maximum dégagé par la réaction de décomposition (W)} \\ Ea_d : \text{énergie d'activation de la réaction de décomposition (J.mol}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

Sachant que

$$Q_{max} = r_d \cdot (-\Delta Hd) \quad (2.23)$$

Le Tableau 2.16 présente les valeurs du TMR calculées en fonction de la température initiale de la réaction de décomposition correspondant au MTSR.

Tableau 2.16. TMR calculés en fonction de la température opératoire initiale

MTSR (°C)	45	60	80	100	120	140	160	174	186	204
TMR	300 j	70 j	12 j	65 h	17 h	5 h	100 min	49 min	28 min	13 min

Le fonctionnement d'un réacteur industriel est considéré comme sûr lorsque le temps avant emballement thermique est supérieur à 10 h (temps nécessaire aux opérateurs pour mettre le procédé en sécurité). Pour le réacteur calorimétrique RC1 qui est à l'échelle du laboratoire, il est raisonnable d'abaisser ce temps à 2 heures. Dans le cas de la réaction d'étude menée en mode discontinu, la valeur de *MTSR* varie entre 174 °C et 204 °C (en fonction de la température initiale du procédé). Ainsi pour ces températures, le *TMR* est très court (inférieur à 1 heure). Le risque est donc non négligeable et il est nécessaire de ne pas dépasser le niveau de température *MTSR* sans quoi l'emballement deviendrait inévitable.

Ainsi, selon les hypothèses fixées, le travail en mode discontinu présente des risques d'emballement thermique et il ne serait pas sûr de travailler dans ces conditions avec ce procédé. Par conséquent, on envisage d'étudier plus en détail, le mode semi-continu.

2.5.3 DETERMINATION DE CONDUITE EN SECURITE EN MODE SEMI-DISCONTINU

2.5.3.1 Objectif et conditions opératoires

Cette partie a pour objet la détermination des conditions de conduite en sécurité de la réaction d'estérification en mode semi continu. L'objectif est donc de déterminer les conditions opératoires (température du milieu réactionnel en mode isotherme *Tr* et temps de coulée) qui permettront de mener la réaction en toute sécurité en conservant le postulat de départ qu'elle présente un risque de décomposition.

On s'intéresse à la mise en œuvre de la réaction pour les conditions opératoires suivantes :

- Mise en œuvre dans le calorimètre de réaction RC1 d'une capacité de 1 litre,
- Pression atmosphérique,

- Volume réactionnel : $V_r = 0,7$ litres,
- Vitesse de rotation : $r_{rot} = 200$ rpm,
- Fraction molaire d'acide sulfurique : $x_m = 0,7$ %,
- Mélange équimolaire des deux réactifs : $n_i = 3,15$ moles,
- Température du milieu réactionnel variant entre 30 °C et 120 °C,
- Temps de coulée, t_c , variant entre 10 et 120 minutes.

L'ensemble des calculs est effectué à l'aide du programme de simulation.

2.5.3.2 Flux thermique

Afin d'opérer dans des conditions de sûreté, il est nécessaire qu'à chaque instant la quantité de chaleur dégagée par la réaction soit évacuée par échange thermique avec le fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe à travers la paroi du réacteur.

Ainsi, pour juger si la capacité de refroidissement du réacteur est suffisante, il convient de comparer la puissance thermique maximum atteinte au cours de la réaction avec le flux thermique maximum évacué par la double enveloppe.

$$Q_{r,vol} = r_1 \cdot (-\Delta Hr) \quad (2.24)$$

$$Q_{flow} = U \cdot A \cdot (Tr - Tj) \quad (2.25)$$

Avec,

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{r,vol} : \text{puissance maximale dégagée au cours de la réaction (W.m}^{-3} \text{ de mélange)} \\ r_1 : \text{vitesse de la réaction d'estérification (mol.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \\ \Delta Hr : \text{enthalpie de la réaction d'estérification (- 62,5 kJ.mol}^{-1}) \\ Tr : \text{température du milieu réactionnel (K)} \\ U : \text{coefficient d'échange thermique (W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}) \\ A : \text{aire de la surface d'échange (m}^2) \end{array} \right.$$

A l'aide du simulateur et d'après l'équation (2.24), on calcule la puissance thermique dégagée au cours de la réaction puis on en extrait la valeur maximale.

Pour calculer le flux thermique maximum dégagé au travers de la paroi du réacteur, on se place au maximum de $(Tr - Tj)$ autorisé par le seuil de sécurité. Dans le cas du second RC1, le seuil est de 30 °C. Au-delà de cette valeur la mise en sécurité de l'appareil se déclenche. De plus la valeur de $U \cdot A$ varie au cours de la réaction, notamment au moment de l'ajout du second réactif puisque la nature et le volume du milieu réactionnel changent. On fait donc le calcul pour les deux valeurs de $U \cdot A$ obtenues pendant les deux calibrations, l'une effectuée en début de réaction et l'autre en fin de réaction.

Tableau 2.17. Valeurs de UA obtenues en début et fin d'expérience et puissance thermique associée

	Temps initial	Temps final
$U \cdot A$ (W.K ⁻¹)	3,1	4,8
Q_{flow} (kW.m ⁻³)	132	207

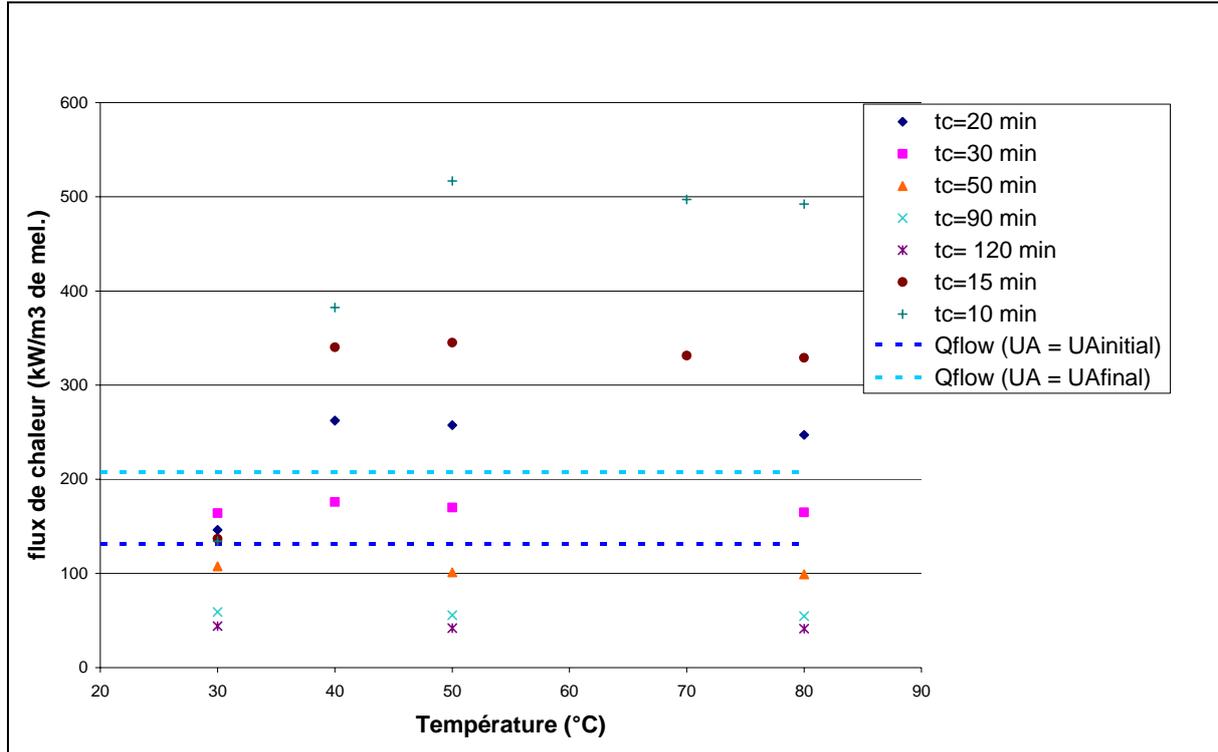


Figure 2.26. Flux thermique généré par la réaction en fonction de la température et pour différents temps de coulée et flux thermique évacué par la double enveloppe – pour la réaction d'estérification conduite en mode semi-continu à 0,7 % molaire d'acide sulfurique.

Sur la Figure 2.26, on constate que pour des temps de coulée de 10, 15 et 20 min, le flux de chaleur maximum augmente dans un premier temps avec la température (de 30 à 50 °C) puis se stabilise (à partir de 50 °C). En effet plus la température augmente, plus la vitesse de réaction augmente et plus la chaleur est dégagée rapidement (la chaleur dégagée par la réaction est proportionnelle à la vitesse de réaction).

Pour les temps de coulée supérieurs à 20 minutes, on observe que le flux thermique n'évolue que très peu avec la température. En effet, dans ces conditions la vitesse de réaction est plus élevée que la vitesse de coulée et il n'y a aucune accumulation de l'anhydride propionique, celui-ci étant consommé instantanément au fur et à mesure de la coulée. Le flux thermique est donc constant.

Par ailleurs, pour une température donnée, nous remarquons que le flux thermique dégagé est plus important lorsque le temps de coulée diminue. En effet, plus ce dernier est court, plus l'anhydride propionique s'accumule dans le milieu réactionnel. La vitesse de réaction dépend de la concentration en réactifs, par conséquent plus il y a de réactifs dans le milieu réactionnel, c'est-à-dire plus il y a d'accumulation, plus la vitesse de réaction et donc le flux thermique sont élevés.

Enfin, la comparaison entre les courbes du flux thermique dégagé et celle du flux thermique évacué, permet de conclure qu'un certain nombre de couples (T_r , t_c) ne permette pas d'opérer dans des conditions de sécurité. En effet, la limite inférieure du flux de chaleur évacué à travers la paroi du réacteur ne doit pas être dépassée. Ainsi, pour observer cette consigne, quelle que soit la température, on est contraint d'opérer avec des temps de coulée supérieurs ou égaux à 50 minutes. Dans le cas de la limite supérieure, moins restrictive, il est possible d'envisager de travailler avec des temps de coulée

supérieurs ou égaux à 30 minutes. Enfin, pour une température opératoire de 30 °C, l'ensemble des temps de coulée est acceptable.

L'analyse de ce premier graphe concernant l'étude du mode semi-continu a donc permis d'éliminer un certain nombre de conditions initiales. Cependant, un autre paramètre à prendre en compte est la température maximale atteinte en cas de panne de refroidissement au moment le plus critique c'est-à-dire lorsque l'accumulation des réactifs est maximale. C'est ce qui est présenté dans le paragraphe suivant.

2.5.3.3 Accroissement adiabatique de température

Dans cette partie, pour chaque couple figurant sur le graphe précédent, l'élévation de température a été calculée dans le cas d'une panne de refroidissement, c'est-à-dire dans des conditions adiabatiques. Le choix a également été fait de se placer dans le cas le plus critique, c'est-à-dire au moment où l'accumulation est maximale.

Pour ce faire, le programme de simulation fournit l'évolution du nombre de moles de chacun des réactifs et des produits en fonction du temps et permet d'en déduire le moment où l'accumulation des réactifs est maximale. Ainsi, connaissant la composition du milieu à cet instant, l'accroissement adiabatique de température peut être déterminé grâce à l'expression suivante :

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H_r \cdot n_{acc}}{\sum(n_i \cdot C_{p_i})} \quad (2.26)$$

Avec,

- n_{acc} : quantité de matière du réactif en défaut à l'instant où l'accumulation est maximale (mol)
- n_i : nombre de moles du composé i à l'instant où l'accumulation est maximale (mol)

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau 2.18. Température maximale du milieu réactionnel (°C) atteinte en cas de panne de refroidissement au moment le plus critique sur le RCI calculée pour chaque couple (T_r , t_c).

$T_r \backslash t_c$	30 °C	50 °C	80 °C
10 min	154,6	82,8	82
15 min	140,8	72,4	81,3
20 min	124,4	66,9	81,0
30 min	91,8	61,3	80,7
50 min	70,6	53,9	80,4
90 min	53,7	52,2	80,2
120 min	48,1	51,6	80,2

Remarquons que de la même manière que sur la Figure 2.26, pour une température opératoire de 80°C, il n'y a pas d'augmentation de température en cas de panne de refroidissement. En effet, puisque la réaction est très rapide à cette température, il n'y a jamais d'accumulation d'anhydride propionique

dans le réacteur et par conséquent en cas de panne de refroidissement, tout le réactif est déjà consommé, et la température du milieu ne s'élève pas.

A 50°C, une légère accumulation d'anhydride est observable puisqu'en cas de panne la température s'élève de quelques degrés. Cependant, cet accroissement n'est pas significatif.

A 30°C, la réaction étant beaucoup plus lente, l'anhydride s'accumule dans le milieu réactionnel ce qui conduit à d'importantes montées en température en cas d'arrêt du refroidissement.

Les cases grisées correspondent aux couples non acceptables selon le critère du flux thermique évacué par le réacteur (cf. paragraphe précédent). De plus, il faut tenir compte du temps avant emballement (*TMR*) qui dépend de la température atteinte en cas de panne de refroidissement. Si on se réfère au Tableau 2.16, sachant que pour être en fonctionnement sûr dans le réacteur calorimétrique RC1, il faut un *TMR* supérieur à 2 heures, nous pouvons éliminer les couples dont la température *MTSR* dépasse 140 °C (résultats en italique/gras).

Finalement, plusieurs couples peuvent être retenus. Du point de vue de la sécurité, c'est donc le couple (30 °C, 120 min) qu'il faut choisir. Cependant, d'un point de vue économique, afin d'augmenter la productivité, il est nécessaire de diminuer le temps de coulée de l'anhydride ainsi que le temps de réaction. Il est donc possible d'opérer avec une coulée de 30 minutes. En outre, à 80°C, la réaction se déroule en 30 minutes alors qu'à 30 °C elle ne se termine qu'au bout de 70 minutes.

Par conséquent, c'est le couple (80 °C, 30 min) qui sera retenu dans le cas du RC1.

2.5.3.4 Cas d'un réacteur semi discontinu industriel

Il est intéressant de déterminer les couples (température, temps de coulée) qui sont acceptables dans le cas d'un réacteur industriel.

Par rapport à l'étude menée sur le réacteur calorimétrique, seule la chaleur évacuée par la double enveloppe va varier.

En effet, sur le réacteur industriel, le coefficient global d'échange et la surface d'échange ne seront pas les mêmes. Dans le cas du réacteur industriel, on suppose que le fluide de refroidissement est de l'eau de rivière à la température $T_j = 15^\circ\text{C}$. Comme exemple, on peut considérer un réacteur industriel dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Surface d'échange, $A = 20 \text{ m}^2$,
- Coefficient global d'échange, $U = 300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$.
- Volume du réacteur, $V_r = 1 \text{ m}^3$

Ainsi, la chaleur volumique évacuée, $Q_{flow,vol}$, s'écrit :

$$Q_{flow,vol} = 20 \cdot 300 \cdot (T_r - 288) \quad (2.27)$$

Si nous reprenons la Figure 2.26, en y faisant apparaître la droite correspondant à la chaleur évacuée par le réacteur industriel, on peut éliminer de nouveaux couples (T_r , t_c).

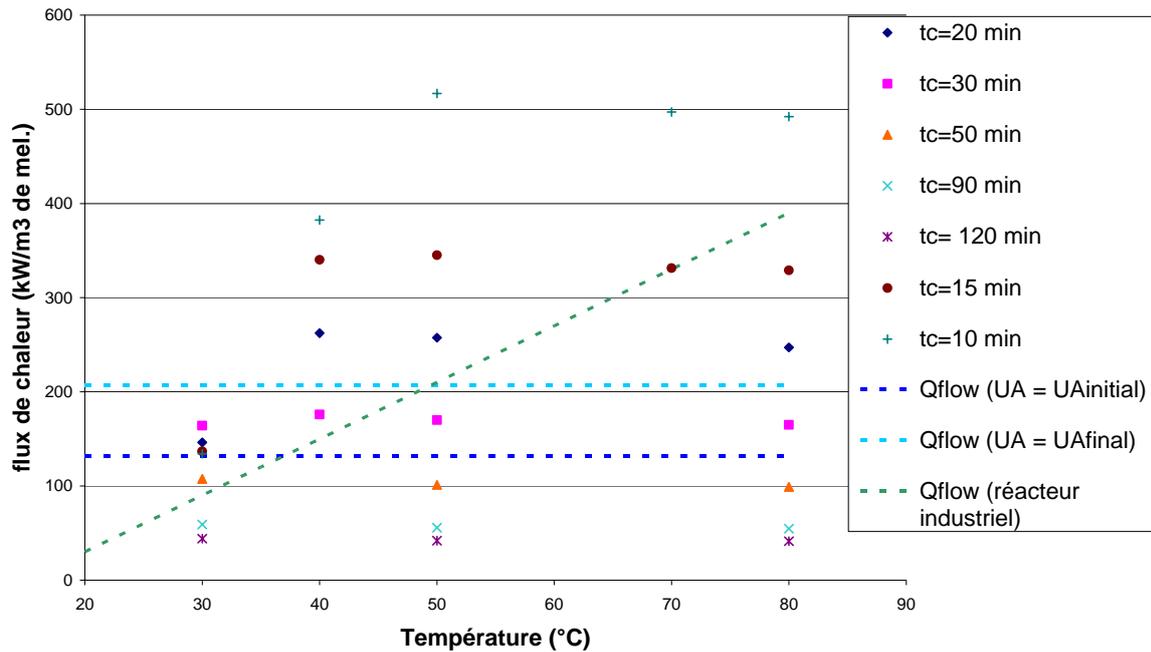


Figure 2.27. Comparaison entre le flux généré par la réaction et le flux thermique évacué par la double enveloppe

Il est important de souligner le fait que certains couples acceptables pour la mise en œuvre de l'estérification dans le réacteur calorimétrique RC1 ne le sont plus pour le réacteur industriel. En effet, il n'est pas possible d'extrapoler directement les résultats obtenus puisque le réacteur industriel n'a pas les mêmes caractéristiques thermiques (surface d'échange et coefficient global d'échange différents). De plus, à l'échelle du laboratoire, le rapport (surface d'échange / volume du réacteur) est en général plus important que celui du réacteur industriel, ce qui tend à améliorer ses capacités par rapport à son « homologue » industriel.

Tableau 2.19. Température maximale du milieu réactionnel (°C) atteinte en cas de panne de refroidissement au moment le plus critique sur un réacteur industriel calculée pour chaque couple (T_r , t_c).

$t_c \backslash T_r$	30 °C	50 °C	80 °C
10 min	154.6	82.8	82
15 min	140.8	72.4	81.3
20 min	124.4	66.9	81.0
30 min	91.8	61.3	80.7
50 min	70.6	53.9	80.4
90 min	53.7	52.2	80.2
120 min	48.1	51.6	80.2

Les couples non acceptables dans le cas du réacteur industriel sont grisés dans le tableau. Leur nombre est plus important que précédemment, notamment lorsque la température opératoire est de 30°C. En effet, à cette température, on a déjà remarqué précédemment une accumulation importante d'anhydride propionique dans le milieu réactionnel et par conséquent un fort dégagement de chaleur. Or

l'évacuation de cette chaleur de réaction est moindre dans le cas du réacteur industriel. Par ailleurs, à la température opératoire de 80 °C, l'eau de refroidissement du réacteur industriel étant à 15 °C, la différence de température ($T_r - T_j$) est beaucoup plus importante que la valeur seuil de 30 °C pour le RC1. Ainsi, une plus grande quantité de chaleur est évacuée et il est possible de travailler avec des temps de coulée plus faibles.

En outre, il faut prendre en compte le temps avant emballement. Dans le cas du réacteur industriel, celui-ci doit être supérieur à 10 heures (délai que nous estimons nécessaire aux opérateurs pour s'apercevoir de la dérive et y remédier). Selon le Tableau 2.16, afin de respecter cette consigne, il ne faut pas que la température *MTSR* excède les 120°C. Conformément au Tableau 2.19, aucun des couples acceptables n'engendre une température *MTSR* au-delà de ce seuil.

Finalement, le couple retenu correspondant au meilleur compromis sécurité / critères économiques est **(80 °C, 15 min)**. La réaction et la coulée sont relativement rapides et les critères de sécurité sont respectés (chaleur générée moins importante que la chaleur qui peut être évacuée et temps avant emballement supérieur à 10 heures, de l'ordre de plusieurs jours).

2.5.3.5 Conclusion

Les résultats obtenus pour le mode semi-continu sont tout à fait satisfaisants et permettent de mettre en évidence l'intérêt d'opérer de cette manière d'un point de vue sécurité. En effet, la réaction d'estérification ne pourrait pas être mise en œuvre en mode discontinu sans une importante prise de risque, l'accroissement adiabatique de température en cas de panne de refroidissement étant bien trop important. Il entraînerait irrémédiablement le démarrage de la réaction de décomposition et donc l'emballement thermique.

Ainsi, le semi continu est très intéressant tant en matière de sécurité que d'un point de vue économique, même s'il nécessite la mise en place d'un dispositif de coulée et de modes opératoires plus complexes que pour les campagnes en mode discontinu.

2.6 CONCLUSION

Ce chapitre a tout d'abord permis de sélectionner une réaction d'étude pour la suite de ces travaux. La réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol a été choisie car elle présente de nombreux avantages pour une mise en œuvre dans le cadre d'études de sécurité. En particulier, elle est exothermique et relativement simple à mettre en œuvre. La réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium pourra également être utilisée en guise d'exemple pour certaines applications, elle possède en effet des caractéristiques complémentaires de la première réaction : elle est très rapide et fortement exothermique.

L'utilisation d'appareils calorimétriques a ensuite permis d'identifier les risques de décomposition des produits purs d'une part et des produits de la réaction d'autre part. Il apparaît qu'il n'existe pas de réaction de décomposition fortement énergétique pour ce système réactionnel. L'utilisation d'un programme de simulation a ensuite abouti à la validation d'un modèle cinétique issu de la littérature. Pour finir, une étude permet de mettre en avant les problèmes de sécurité liés à la mise en œuvre de cette réaction en mode batch et préconise l'utilisation d'un mode semi-continu comme alternative industrielle.

Le chapitre suivant propose une autre solution technologique par la transposition de cette réaction dans un procédé continu intensifié.

TRANSPOSITION D'UNE REACTION EXOTHERMIQUE DANS UN REACTEUR CONTINU INTENSIFIE : APPLICATION AU « REACTEUR/ECHANGEUR » OPEN PLATE REACTOR

Depuis quelques années, l'intensification des procédés est devenue un sujet central de la recherche au sein de notre équipe. Afin de contribuer à ce courant d'innovation, elle participe activement au développement, à l'étude et à la caractérisation de procédés innovants, miniatures et continus. En effet, bien que l'intensification des procédés apparaisse aujourd'hui comme l'une des voix les plus prometteuses offertes à l'industrie chimique, il apparaît clairement un manque d'outils et de méthodes pour envisager une intégration de ces nouveaux procédés dans les unités de fabrication industrielles. En outre, la création de nouveaux équipements nécessite le développement d'appareillages et de dispositifs adaptés aux aspects fonctionnels tels que le contrôle et la conduite des installations. Cette tâche est rendue difficile par la diversité des applications. L'étude et la démonstration de cas concrets permettent de faire évoluer les compétences et les savoir-faire dans ce domaine et ainsi contribuer à l'essor de ces nouvelles technologies dans l'industrie.

En octobre 2002, un réacteur continu intensifié du nom de « Open Plate Reactor » a été fourni par la société Alfa Laval Vicarb au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC) et confié à la l'équipe « Procédés pour la Chimie Fine » dans le cadre d'un programme international qui visait à étudier ce nouveau concept de « réacteur/échangeur ». L'OPR constitue un cas d'étude intéressant dans le cadre de l'étude de procédés continus intensifiés : il est l'un des premiers exemples de réacteur chimique possédant l'aspect et les fonctionnalités d'un échangeur de chaleur à plaques. C'est pourquoi, dans le cadre de nos travaux, nous avons choisi de travailler avec ce pilote. En outre, un programme de simulation dynamique a été spécialement conçu pour prédire et reproduire le comportement d'un tel réacteur.

Ce chapitre propose de formaliser les différentes étapes à suivre avant la mise en œuvre d'une synthèse chimique dans l'OPR :

- Connaissance et maîtrise des caractéristiques technologiques de l'appareil,
- Mise en place d'un dispositif expérimental adapté au système,
- Mise en place d'un protocole expérimental prenant en compte les contraintes imposées par le système réactionnel d'une part, et l'installation d'autre part,
- Identification des risques posés par la mise en œuvre d'une réaction par application d'une méthode d'analyse de risques (HAZOP),
- Détermination de conditions opératoires sûres, par simulation.

Après avoir complété l'ensemble de ces étapes de travail, des expériences sont menées sur le pilote OPR : tout d'abord des essais en eau permettent de valider le modèle thermique inclus dans le programme de simulation. La mise en œuvre de l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol vient illustrer le comportement de l'OPR en fonctionnement normal. Un autre système réactionnel est donné à titre d'exemple pour étudier son comportement en mode dégradé : la réaction d'oxydation entre le thiosulfate de sodium et l'eau oxygénée.

3.1 PRESENTATION DE L'OPEN PLATE REACTOR

3.1.1 STRUCTURE GENERALE

L'Open Plate Reactor (OPR) est un nouveau concept de réacteur intensifié, à la fois multifonctionnel, continu et de taille réduite. En effet, il cumule les fonctionnalités d'un échangeur de chaleur et celles d'un réacteur de synthèse chimique, présente un volume réactionnel réduit de l'ordre du litre et permet une circulation en continu des fluides en son sein. Sur la Figure 3.1, on peut observer le « réacteur/échangeur » placé sur son socle ainsi qu'une partie du dispositif expérimental associé. L'OPR s'apparente à un parallélépipède de 80 cm de longueur, 40 cm de largeur et 15 cm d'épaisseur.

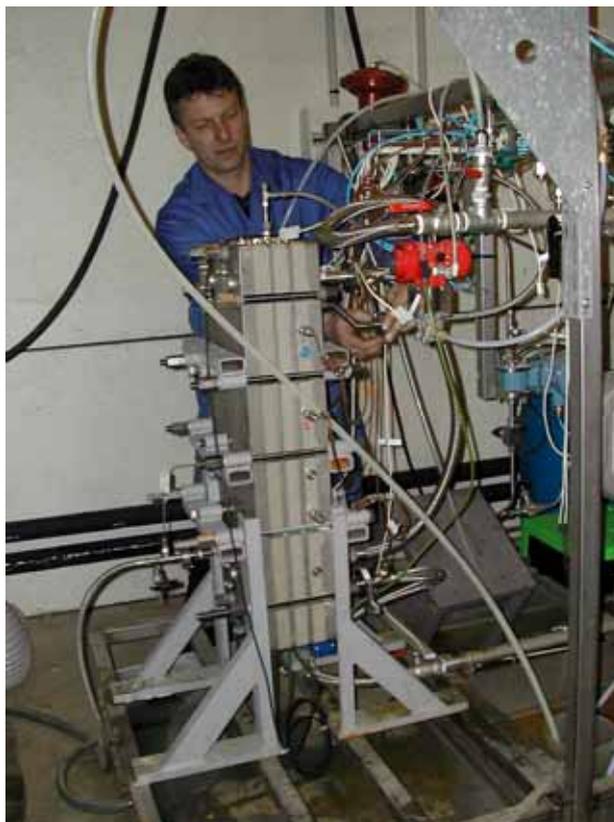


Figure 3.1. OPR Alfa Laval Vicarb (LGC, 2005)

L'OPR est conçu selon une structure modulaire par bloc de type échangeur à plaques. Chaque bloc est constitué d'une plaque permettant l'écoulement des réactifs, catalyseurs et produits (zone de réaction) comprise entre deux plaques contenant le fluide utilité (zone de refroidissement ou de chauffage). La Figure 3.2 décrit le principe de fonctionnement de l'appareil pour un pilote constitué d'un seul bloc.

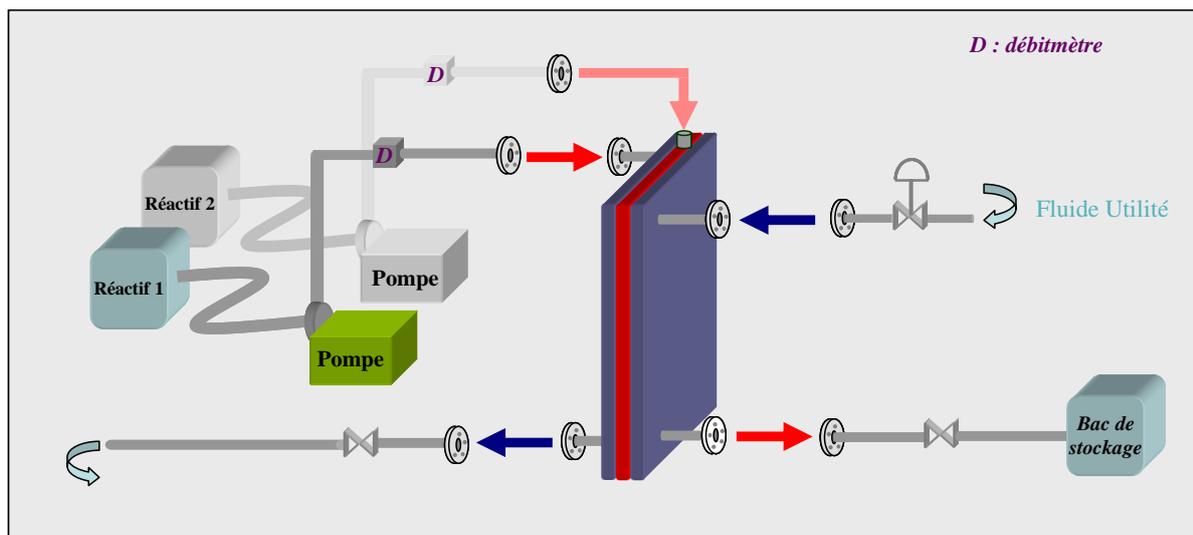


Figure 3.2. Principe de fonctionnement d'un « réacteur / échangeur » OPR constitué d'un bloc

Dans le cas de la mise en œuvre d'une réaction de type $\text{Réactif 1} + \text{Réactif 2} \rightarrow \text{Produits}$, les deux réactifs sont stockés dans deux bacs distincts. Les caractéristiques de ces bacs (volume, matériau,...) dépendent des conditions opératoires des expériences menées ainsi que de la nature des fluides. Chacun des deux réactifs est alors acheminé via deux lignes de courant distinctes. La circulation des fluides est assurée par deux pompes qui permettent d'ajuster les débits d'entrée. Les réactifs sont mis en contact une fois introduits dans la zone de réaction (« plaque procédé », en rouge sur la Figure 3.2). Après avoir circulé dans la « plaque procédé », les réactifs et produits de la réaction sont collectés en sortie dans un bac de stockage. Le fluide utilité est quant à lui uniformément réparti dans les deux plaques adjacentes à la zone de réaction (plaques en bleues sur la Figure 3.2). L'alimentation en réactif et fluide utilité se fait en continu dans le « réacteur/échangeur ».

Selon le choix du design, un « réacteur/échangeur » de type OPR peut inclure dans sa structure un seul ou plusieurs blocs indépendants. Le pilote utilisé lors de ces travaux est constitué par l'assemblage de trois blocs en série.

3.1.2 STRUCTURE INTERNE

Afin d'étudier ultérieurement les phénomènes qui prennent place au sein de l'appareil, il est important d'en connaître la structure interne.

3.1.2.1 Structure de l'OPR : une succession de plaques

Outre les plaques de réaction et les plaques « sandwichs » dans lesquelles circulent le ou les fluides utilités, la structure inclut également des plaques de transition épaisses en acier inoxydable qui permettent d'isoler thermiquement chacun des blocs. L'extrémité du réacteur est également délimitée par deux de ces plaques d'épaisseur plus importante. La représentation 3D de la Figure 3.3 permet de visualiser la structure interne de l'OPR et la succession de plaques pour un « réacteur/échangeur » constitué de trois blocs. Les plaques de réaction sont fabriquées en PEEK, matériau thermoplastique résistant aux produits chimiques et capable de soutenir de hautes températures. Le reste de la structure

est en acier inoxydable. Les plaques sont placées les unes contre les autres et la cohésion de l'appareil est assurée par un système d'écrous.

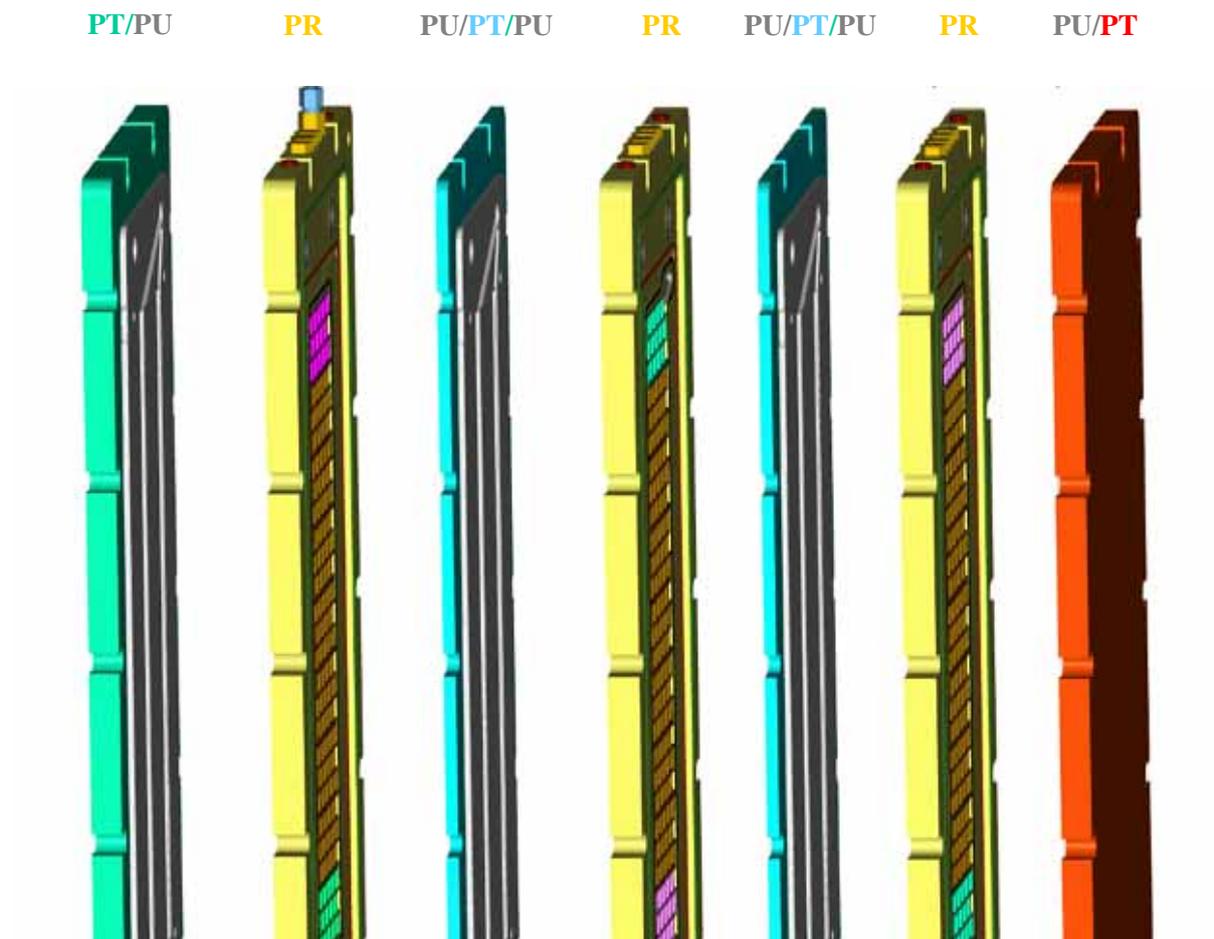


Figure 3.3. Vue en 3D des différentes plaques qui constituent la structure interne d'un OPR (3 blocs),
PT : plaque de transition ; PU : plaque utilité ; PR : plaque de réaction

3.1.2.2 Description de la ligne réactionnelle

Comme énoncé précédemment, chaque bloc du « réacteur/échangeur » contient une plaque procédé (ou plaque de réaction) dans laquelle circulent les réactifs, produits et catalyseurs des réactions mises en œuvre. L'élément constitutif de ces plaques, que l'on appellera par la suite « insert », est visible sur la Figure 3.4. Il est composé de 3 rangées qui communiquent successivement entre elles à leurs extrémités. Chaque rangée compte dix cellules de réaction. Chaque plaque de réaction contient neuf éléments de ce type (soit 27 rangées) rendus solidaires les uns aux autres à l'aide de tiges métalliques dont l'emplacement est précisé sur la Figure 3.4.

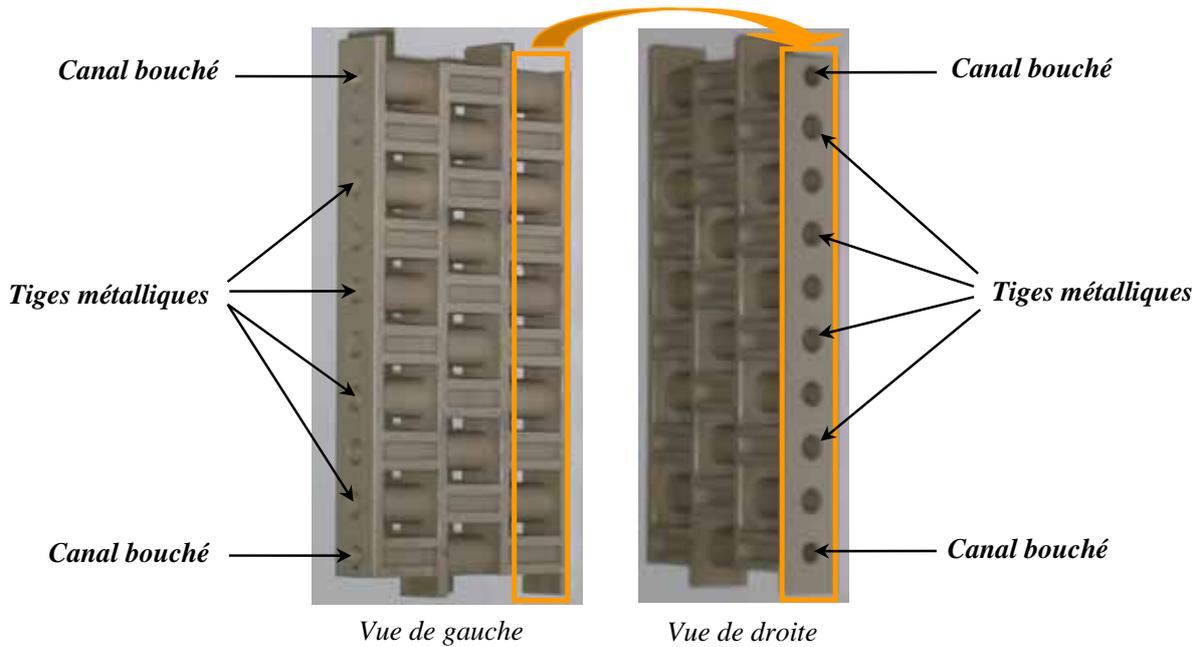


Figure 3.4. Vue d'un insert et localisation des tiges métalliques

Les réactifs sont mis en contact dès la première rangée du premier bloc. Le premier réactif (R_1) est introduit directement via un couloir d'alimentation à l'entrée de la plaque (cf. Figure 3.5). Le deuxième réactif (R_2) est introduit grâce à un dispositif d'injection : l'alimentation se fait par l'intermédiaire d'une tige métallique creuse qui comporte un trou d'injection au niveau d'une des cellules de la première rangée d'insert (cf. repère 1). Au-delà de cette cellule, une tige pleine se poursuit le long de la plaque afin d'éviter les risques de fuite entre les éléments (cf. repère 2).

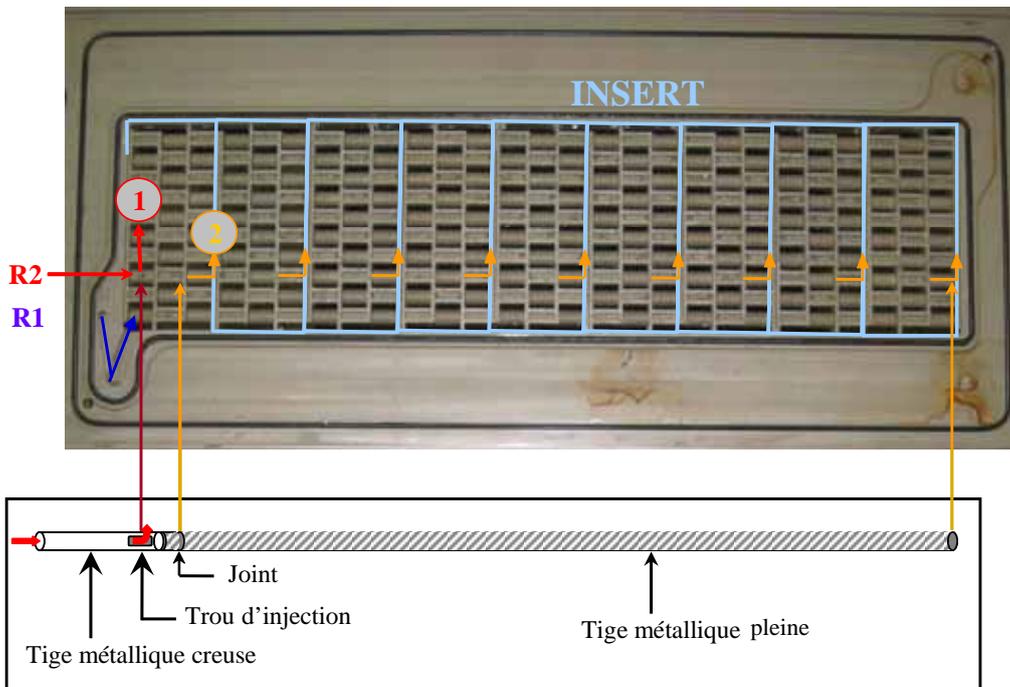


Figure 3.5. Canal d'introduction du premier réactif (R_1) et Descriptif du dispositif d'injection du second réactif (R_2) au niveau du premier bloc de l'OPR

Une fois introduits dans l'OPR, les deux réactifs circulent à travers les rangées successives des inserts. La Figure 3.6 permet de visualiser le sens de circulation des fluides réactifs dans les trois blocs successifs de l'OPR : descendant dans le premier et le troisième blocs, ascendant dans le deuxième. Une plaque de réaction peut contenir jusqu'à 0,5 l de produits. La capacité totale d'un « réacteur/échangeur » OPR composé de trois blocs est donc de 1,5 L.

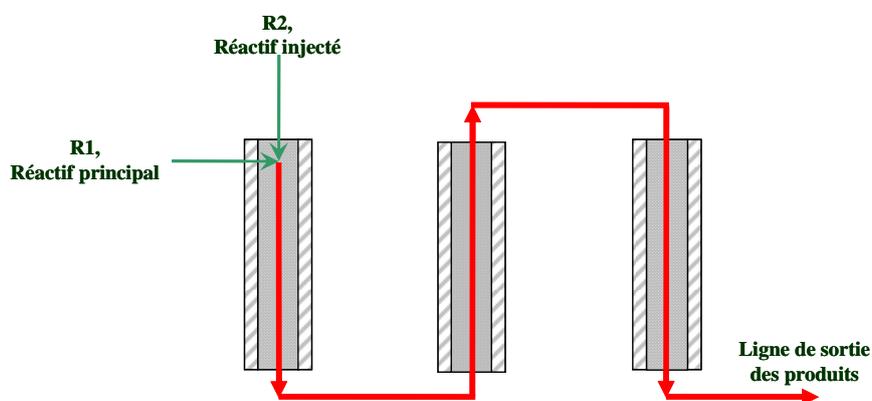


Figure 3.6. Circulation du fluide procédé dans les trois blocs successifs de l'OPR

3.1.2.3 Configuration thermique

De par sa conception, l'OPR offre de très nombreuses possibilités de circulation du fluide utilité. Ainsi, au sein de chaque plaque sandwich la circulation du fluide peut se faire à co-courant ou à contre-courant du fluide procédé. Même si les ressources informatiques (cf. chapitre 3.5) permettent de simuler de multiples combinaisons, à ce jour seules deux configurations ont été testées sur le pilote : la configuration A divise de manière égale le fluide caloporteur sur les trois blocs et la configuration B permet d'avoir un échange thermique optimal sur le premier bloc en y injectant la totalité du fluide utilité pour ensuite le diviser sur les deux autres blocs (cf. Figure 3.7). Le fluide caloporteur est du mono-éthylène glycol et son débit d'entrée dans notre dispositif peut varier, entre 0 et 3 m³.h⁻¹.

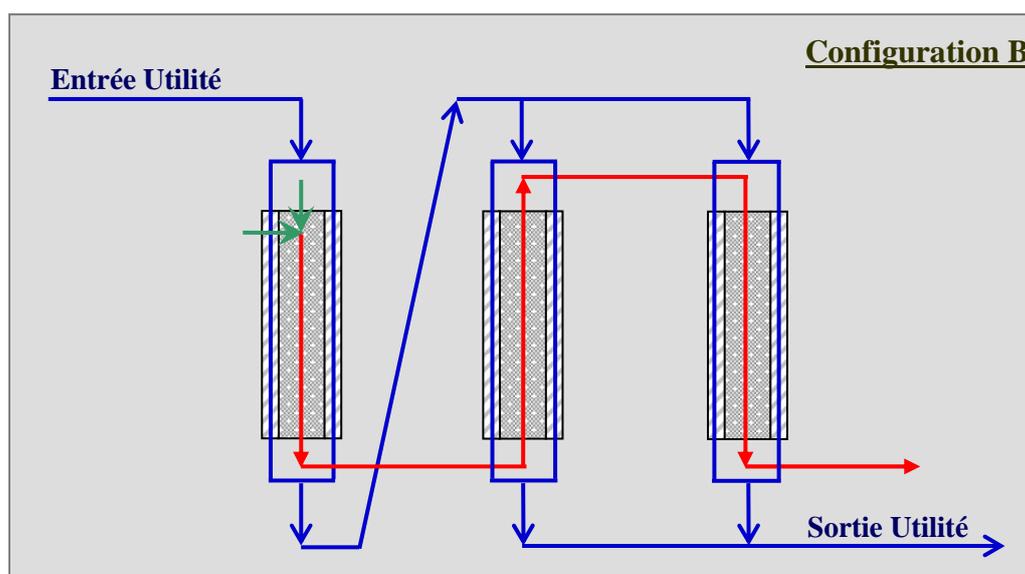


Figure 3.7. Circulation du fluide utilité dans les trois blocs successifs de l'OPR selon la Configuration B

3.1.3 AUTRES CARACTERISTIQUES TECHNOLOGIQUES

3.1.3.1 Intensification des échanges thermiques

Un aspect fondamental dans la conception de nouveaux réacteurs intensifiés réside dans la possibilité d'augmenter considérablement les transferts thermiques entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur. C'est le cas du « réacteur/échangeur » OPR, dont de nombreux éléments de structure ont été conçus afin de répondre à cet objectif, comme par exemple les plaques sandwich au travers desquelles se fait l'échange thermique entre les deux fluides : afin de faciliter le transfert, leur épaisseur est très faible (0,6 mm) et leur matériau de fabrication (acier inoxydable) possède une conductivité thermique élevée.

De plus, le calcul du rapport surface/volume montre une capacité d'échange accrue par rapport aux procédés classiques. Dans le cas d'un réacteur type cuve agitée, cette valeur est faible (jusqu'à $50 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) et diminue considérablement lorsque la taille du réacteur augmente. Pour l'OPR, la surface d'échange (S) a été évaluée à $0,36 \text{ m}^2$ et le volume total du milieu réactionnel (V_r) est égal à 1,5 L. On trouve donc un rapport surface/volume de $240 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. Cette valeur est certes beaucoup moins importante que dans le cas des micro-réacteurs pour lesquels ce rapport peut atteindre jusqu'à $50000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ (McGovern, 2006) mais elle annonce une nette amélioration des transferts dans ce type de technologie.

3.1.3.2 Ecoulement piston

Afin de déterminer la nature de l'écoulement dans l'OPR, des mesures de distribution de temps de séjours (DTS) ont été réalisées en collaboration avec le GRETh (Groupement pour la Recherche sur les Echangeurs Thermiques). Alors que de l'eau à température ambiante s'écoule dans le réacteur, un traceur (KOH en solution) est injecté dans l'une des deux lignes d'introduction du fluide procédé. Une première sonde conductimétrique permet de vérifier que l'injection du traceur correspond à un signal Dirac. Une deuxième sonde mesure l'évolution de la concentration de ce traceur à la sortie du réacteur.

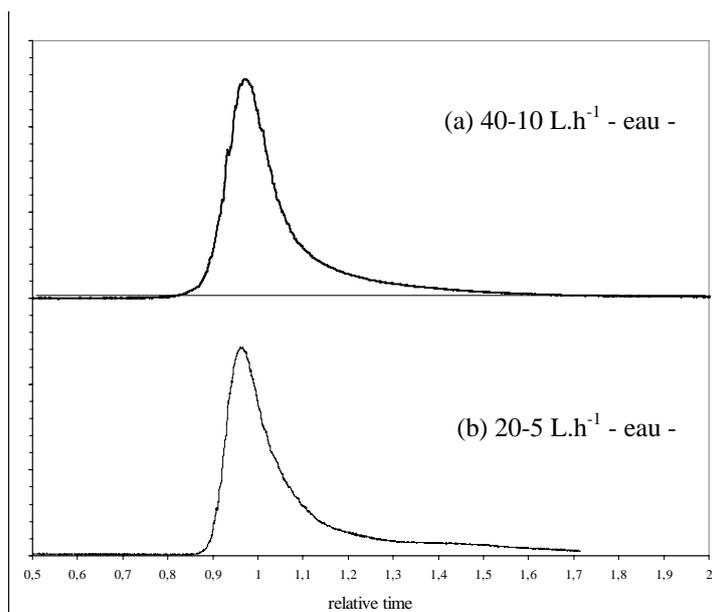


Figure 3.8. Distributions de temps de séjour en fonction des débits d'entrée des fluides côté « procédé » (Prat, 2005)

Plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier les débits au niveau des entrées du premier (R1) et du second réactif (R2). Les résultats montrent que l'écoulement peut être considéré piston pour les conditions précisées dans le Tableau 3.1 (Prat, 2005). On peut cependant noter une traînée plus longue dans le cas où le débit volumique total dans l'OPR est de 25 L.h⁻¹. Ceci traduit la présence de zones mortes et de flux de recirculation au niveau des angles. Dans ce cas, les performances en termes d'écoulement sont donc moins bonnes que celles obtenues pour un débit total plus important de 50 L.h⁻¹.

Tableau 3.1. Conditions pour lesquelles l'OPR présente un écoulement piston

Débits (L.h ⁻¹)	Condition (a)	Condition (b)
Réactif n°1	40	20
Réactif n°2	10	5
Total (OPR)	50	25

3.1.3.3 Temps de séjour

La vitesse d'écoulement du fluide procédé au sein de l'appareil doit être suffisante pour d'une part obtenir de bons coefficients d'échange et d'autre part conserver un écoulement piston (cf. 3.1.3.2). Ceci impose de travailler avec des temps de séjour très faibles : de l'ordre de 1 min 30 (condition (a)) à 3 min (condition (b)). Cette contrainte ne pose pas de problème dans le cas d'un système réactionnel très rapide. En revanche, pour des systèmes plus lents, il est plus difficile d'obtenir une conversion satisfaisante en sortie. Cette limite peut être éventuellement compensée par la capacité du « réacteur/échangeur » à évacuer un dégagement de chaleur plus important, ce qui permet la mise en oeuvre de températures opératoires plus élevées, de produits plus concentrés et/ou d'autres ajustements des conditions opératoires favorisant une vitesse de réaction plus importante.

3.1.3.4 Dynamique

Le volume réactionnel contenu dans l'OPR est faible (1,5 L). Il s'agit d'un élément positif du point de vue de la sécurité : les conséquences d'un accident sont d'autant plus limitées que les quantités de produits au sein du réacteur sont faibles. Cette caractéristique favorise également des dynamiques rapides au sein de l'appareil. Prat et al. (2005) ont montré qu'après avoir modifié le débit du fluide caloporteur d'un système précédemment en régime permanent (températures côtés utilité et procédé stables), l'appareil ne mettait que quelques minutes à se restabiliser. Cette réponse rapide du système s'avère des plus utiles si l'on envisage de modifier les conditions opératoires en cours d'expérience.

3.2 MISE EN PLACE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'utilisation du « réacteur/échangeur » OPR est rendue possible grâce à un dispositif expérimental relativement complexe qui permet d'acheminer les réactifs jusqu'à l'entrée du réacteur, de récupérer les produits de réaction en sortie et d'assurer la circulation du fluide utilité (cf. Figure 3.9). Il inclut également un certain nombre de capteurs (température, débit, pression) placés à différents points de l'installation ainsi que deux boucles de régulation. Le choix de ces outils détermine la qualité du contrôle et de la conduite du procédé. C'est pourquoi, la mise en place puis la maîtrise de ce dispositif sont des étapes importantes dans le cadre de l'étude d'un nouveau pilote. On distinguera par la suite, la ligne de circulation des réactifs et produits aussi appelée ligne de circulation

du fluide procédé et la ligne de circulation du fluide utilité. Les paragraphes qui suivent détaillent les points utiles de ces lignes de courant.



Figure 3.9. « Réacteur/échangeur » OPR et dispositif expérimental associé (LGC, Mai 2005)

3.2.1 LIGNE DE CIRCULATION DU FLUIDE PROCÉDE

La ligne de circulation du fluide procédé comprend deux lignes de courant en amont du réacteur servant à alimenter chacun des deux réactifs (cf. Figure 3.10). Chacune de ces deux lignes d'alimentation comporte :

- Un premier bac de stockage d'une contenance de 100 L, rempli d'eau déminéralisée. Celle-ci est utilisée pour les essais à l'eau mais également pour « rincer » et « nettoyer » le réacteur. Une vanne manuelle **VM₁₁** (respectivement **VM₁₇**) permet l'ouverture et la fermeture de ce bac,
- Un deuxième bac qui se trouve à l'extérieur du bâtiment où a été installé l'OPR. C'est dans ce bac qu'est introduit le réactif avant expérience,
- Une vanne manuelle trois voies **VM₁₂** (respectivement **VM₁₈**) qui permet de choisir un soutirage au niveau du bac contenant l'eau déminéralisé ou de celui contenant le réactif,
- Une pompe à engrenage à entraînement magnétique **P₁** (respectivement **P₂**) qui assure la circulation du réactif jusqu'à l'entrée de réacteur,
- Une autre vanne manuelle trois voies **VM₁₅** (respectivement **VM₂₀**) qui permet un retour du réactif dans son bac de stockage extérieur. Dans cette configuration, le fluide circule en boucle ce qui entraîne un mélange du liquide contenu dans le bac. Ceci peut s'avérer utile dans le cas de produits dilués ou d'un mélange initial *Réactif + Catalyseur*. Cette configuration permet en outre d'ajuster le débit préalablement à l'introduction du réactif dans le réacteur
- Un by-pass entre la sortie de la pompe et le retour au bac extérieur. Une vanne à pointeau **VP₁** (**VP₂**) permet d'en régler l'ouverture. Même pour de faibles débits d'alimentation, ce système permet de conserver un débit de soutirage minimum au niveau de la pompe **P₁** (**P₂**).

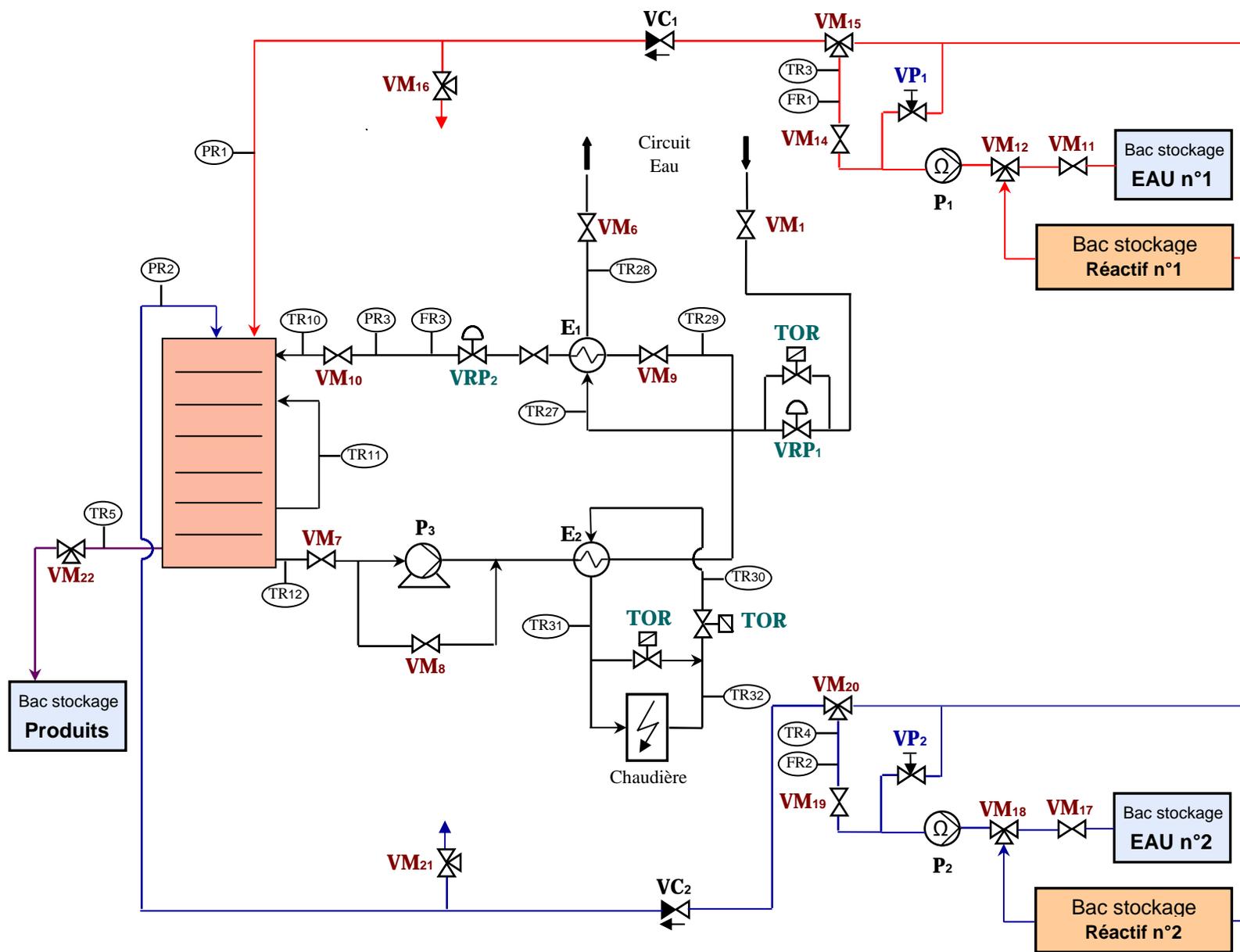


Figure 3.10. Schéma du dispositif expérimental associé au « réacteur/échangeur » OPR

La ligne de courant qui se trouve en sortie du réacteur collecte et achemine les produits de la réaction jusqu'à un bac de stockage placé à l'extérieur par mesure de sécurité. Cette ligne représente 3 m de tuyau. Il est possible de prélever en cours d'expérience des échantillons au niveau de la vanne trois voies **VM₂₂**.

3.2.2 LIGNE DE CIRCULATION DU FLUIDE UTILITE

La ligne de circulation du fluide utilité est une boucle thermique fermée, reliée par l'intermédiaire de deux échangeurs de chaleur à deux autres circuits distincts, l'un assurant la chauffe, l'autre le refroidissement (cf. Figure 3.10).

3.2.2.1 Circuit utilité : boucle thermique

Le fluide qui circule dans la boucle thermique est de l'eau glycolée (mono éthylène glycol) : la température de l'utilité peut varier dans une gamme comprise entre - 20 °C et 110 °C. La circulation du fluide est assurée par une pompe centrifuge multi étagée **P₃**. La position de la vanne manuelle **VM₈**, au niveau du by-pass de la pompe, a été fixée de façon à obtenir une pression de 6 bars lorsque le débit dans la boucle vaut 3 m³.h⁻¹. Le fluide traverse successivement l'échangeur de chaleur « chaud » **E₂** et l'échangeur de chaleur « froid » **E₁**. L'ouverture de la vanne de régulation pneumatique **VRP₂** détermine le débit dans la boucle. Les vannes manuelles, **VM₇** et **VM₁₁**, lorsqu'elles sont fermées, isolent le réacteur du circuit utilité. La circulation du fluide utilité dans l'OPR est conforme à la configuration thermique B (cf. Figure 3.7) : l'eau glycolée est introduite en totalité dans le premier bloc puis le débit est divisé de façon égale entre les deux autres blocs.

3.2.2.2 Circuit de chauffe

Le circuit de chauffage est également une boucle fermée remplie d'eau glycolée, incluant l'échangeur de chaleur **E₂** et une chaudière d'une capacité de chauffe de 24 kW.

3.2.2.3 Circuit de refroidissement

Le fluide qui circule dans le système de refroidissement est l'eau du circuit interne du laboratoire dont la température se situe entre 10 et 13 °C. L'ouverture de la vanne de régulation pneumatique **VRP₁** détermine le débit d'entrée dans l'échangeur. L'ouverture et la fermeture du circuit de refroidissement dépendent respectivement des vannes manuelles **VM₁** et **VM₆**.

3.2.3 MESURES ET REGULATIONS

3.2.3.1 Capteurs

Sur chaque ligne de circulation des réactifs et sur la boucle de circulation du fluide utilité ont été placés un capteur de température (TR_i), un débitmètre (FR_i) et un capteur de pression (PR_i). Des capteurs de température supplémentaires ont été positionnés à des points clés de l'installation comme par exemple l'entrée et la sortie des échangeurs de chaleur **E₁** et **E₂**. En outre, les capteurs de température situés à l'entrée et à la sortie de l'OPR fournissent des données importantes pour la l'évaluation de ses performances thermiques (cf. Tableau 3.2)

Tableau 3.2. Capteurs de température placés à l'entrée et à la sortie du pilote OPR

TR10	Température d'entrée du fluide utilité dans l'OPR
TR11	Température de sortie du premier bloc de fluide utilité
TR12	Température de sortie du fluide utilité dans l'OPR
TR5	Température de sortie du fluide procédé de l'OPR

3.2.3.2 Régulation de la température d'entrée du fluide utilité

Le dispositif expérimental décrit précédemment constitue un ensemble complexe possédant à la fois des capacités de chauffe et de refroidissement. Un système de régulation s'est avéré nécessaire afin de maîtriser l'apport de ces deux circuits et de maintenir la température d'entrée du fluide **TR₁₀** à une température de consigne préalablement définie par l'opérateur. Pour atteindre cet objectif, deux boucles de régulation ont été mises en place :

- Un indicateur/régulateur (TIC) externe régule la température de sortie de la chaudière en agissant sur la puissance de chauffe.
- Une deuxième régulation permet d'ajuster la température **TR₁₀** grâce au système de refroidissement. Un programme informatique définissant une loi de commande, détermine la correction à apporter pour ramener la mesure (**TR₁₀**) à sa valeur de consigne en agissant sur l'ouverture de la vanne de régulation pneumatique (**VRP₂**) et donc sur le débit d'eau de refroidissement. Cette loi de commande se présente sous la forme d'un PID (Algorithme Proportionnel Intégral Dérivé) largement utilisé dans l'industrie.

3.2.3.3 Dispositifs de mesure sur le corps de l'OPR

L'OPR a été percé à plusieurs endroits afin de pouvoir introduire un certain nombre de thermocouples au niveau des cellules placées en bout de rangées de la plaque de réaction : le positionnement de ces capteurs demande un ajustement minutieux car leurs extrémités doivent être en contact avec le fluide procédé et non avec l'insert, l'épaisseur d'une cellule en bout de rangée étant de 5 mm.

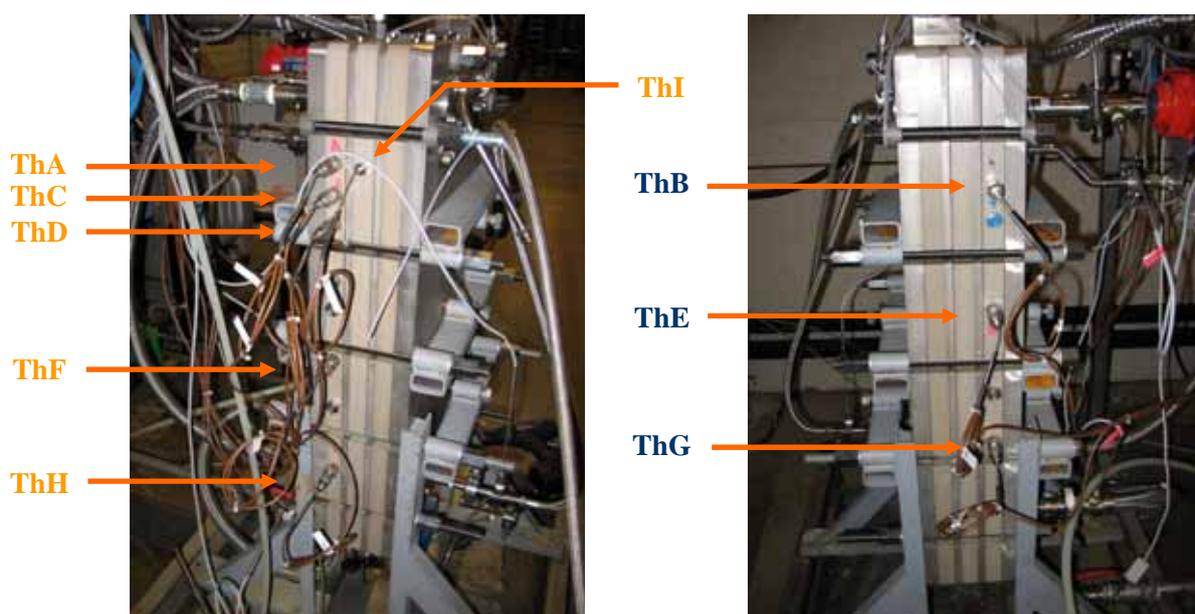


Figure 3.11. Vues des deux côtés de l'OPR et positionnement des thermocouples le long de la ligne réactionnelle

Le positionnement de ces thermocouples ThA à ThI est visible sur la Figure 3.11. Pour chaque thermocouple, le tableau ci-dessous récapitule le numéro de la rangée au niveau de laquelle il est introduit et le volume réactionnel traversé depuis l'entrée des réactifs dans l'OPR.

Thermocouples	N° Rangée	Volume réactionnel (L)
ThA	1	0,019757
ThB	2	0,036298
ThC	3	0,052839
ThD	5	0,085921
ThE	10	0,168626
ThF	15	0,251331
ThG	20	0,334036
ThH	25	0,416741
ThI	Sortie du 2 ^{ème} bloc	0,906078

3.2.4 DISPOSITIFS DE SECURITE

Des clapets anti-retour (VC_1 et VC_2) ont été prévus sur chaque ligne d'alimentation des fluides procédés. En cas d'inversion du débit en amont du réacteur, ce dispositif permet d'éviter que le milieu réactionnel atteigne les bacs de stockage des réactifs (ou d'eau), ce qui risquerait de provoquer une réaction exothermique et/ou un épandage au niveau de ces bacs.

Le dispositif est également doté d'un arrêt d'urgence. Dans le cas où cet arrêt est actionné, il déclenche l'arrêt des pompes P_1 et P_2 et du circuit d'air comprimé. Les vannes « tout ou rien » (**TOR**) et vannes de régulation pneumatiques (**VRP**) de l'installation basculent alors en position de sécurité, ayant pour effet :

- Un débit maximum dans la boucle de circulation du fluide utilité,
- Un débit maximum dans le circuit de refroidissement,
- Un arrêt de la circulation du fluide chaud dans l'échangeur de chaleur E_2 . Le circuit tourne en boucle au niveau de la chaudière.

Un autre arrêt d'urgence se trouve sur le boîtier d'alimentation électrique de la chaudière qui a pour effet de couper la chauffe. Il est nécessaire d'enclencher ce bouton en cas de problème.

3.3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Travail complémentaire à la mise en place du dispositif expérimental, l'élaboration d'un protocole opératoire adapté est une étape supplémentaire pour se rapprocher d'une conduite maîtrisée du réacteur et de l'ensemble de l'installation. Ce protocole doit prendre en compte non seulement les contraintes imposées par la technologie du réacteur et de son appareillage mais également la nature de la réaction mise en oeuvre. En effet, alors que le montage expérimental a été conçu pour être flexible et convenir à une large gamme de réactions, le protocole expérimental est lui spécifique à la synthèse étudiée. Les paragraphes suivants présentent les points clés du protocole établi pour la mise en oeuvre

de la réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol. Les détails de ce protocole sont disponibles en Annexe 4.

3.3.1 PHASE PREPARATOIRE

3.3.1.1 Préparation des bacs de stockage des réactifs

Les deux bacs de stockage des réactifs sont remplis manuellement par les opérateurs avec des masses prédéfinies d'anhydride propionique et de 2-butanol. De plus, les faibles quantités de catalyseur requises nécessitent un mélange préalable avec l'un des deux réactifs. Par analogie avec les expériences mises en oeuvre dans le calorimètre de réaction RC1 (cf. Chapitre 2), l'acide sulfurique est introduit dans le bac de stockage contenant le 2-butanol. Un agitateur mécanique permet d'homogénéiser le mélange à l'intérieur du bac.

3.3.1.2 Mesures de sécurité sur le bac de stockage des produits de réaction

La réaction d'estérification étudiée ne constitue pas un système réactionnel rapide (cf. Chapitre 2). En raison des faibles temps de séjour dans l'appareil, il est donc possible que la réaction ne soit pas complète et donc que le taux de conversion soit non nul en sortie de réacteur (cf. 3.1.3.3). La réaction est donc susceptible de se poursuivre et de dégager de la chaleur au niveau du tuyau de récupération et du bac de stockage des produits. Pour limiter le risque posé par un dégagement de chaleur trop important, les dispositions suivantes sont prises :

- Le tuyau en sortie d'OPR est muni d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide de refroidissement,
- Dans le bac de stockage en sortie, d'une contenance de 300 L, on introduit préalablement 200 L d'eau et de glace pilée, afin de diluer et refroidir les réactifs non consommés pendant le séjour dans l'OPR. Pour une expérience donnée, le volume réactionnel total n'excède pas 50 L. De plus, placé à l'extérieur, le bac est agité et arrosé par de l'eau froide en permanence. Ces mesures ont pour objectif de stopper la réaction, une fois les produits introduits dans le bac.

3.3.2 PHASE DE DEMARRAGE

Avant le démarrage des circuits de fluides procédé et utilité, l'opérateur doit s'assurer de la position correcte de toutes les vannes de l'installation ainsi que du bon fonctionnement des dispositifs de sécurité.

3.3.2.1 Circuit utilité

Le démarrage du fluide utilité ne pose pas de problème particulier. La seule contrainte se situe au niveau de la chaudière dont la puissance de chauffe est moins importante que la capacité de refroidissement du circuit d'eau froide. On procède donc dans l'ordre suivant :

1. Démarrage de la boucle utilité,
2. Réglage du débit dans la boucle,
3. Démarrage de la chaudière,
4. Démarrage du circuit d'eau froide,
5. Contrôle et régulation de la température d'entrée du fluide utilité.

3.3.2.2 Circuit procédé

Il est préférable que les plaques de réaction de l'OPR ne soient jamais vides et qu'elles soient le siège d'un écoulement y compris pendant la phase de démarrage de l'utilité. Cela permet de conserver un écoulement stable, d'éviter la formation de bulles d'air et de volumes morts, avant et après l'introduction des réactifs. Cette mesure impose le déroulement suivant :

1. Circulation en continu d'eau déminéralisée dans l'OPR à partir du bac de stockage n°1,
2. Attente de l'équilibre thermique du fluide utilité,
3. Basculement de la vanne trois voies **VM₁₂** et alimentation du réacteur en anhydride propionique,
4. Attente de l'équilibre thermique,
5. Injection du mélange 2-butanol/acide sulfurique à partir de la deuxième ligne d'alimentation.

3.3.3 PHASE D'ARRET

La phase d'arrêt suit l'ordre inverse des étapes décrites ci-dessus pour la phase de démarrage.

3.4 MISE EN OEUVRE DE LA METHODE HAZOP

Les outils nécessaires à la mise en œuvre d'une réaction chimique dans l'OPR ont été mis en place dans les paragraphes précédents. En s'appuyant sur ces travaux, la mise en œuvre d'une méthode d'analyse des risques permet d'identifier les dangers et les risques liés au pilote et à son utilisation, d'évaluer qualitativement si le risque est acceptable en regard des mesures préventives prévues et de proposer, si nécessaire, des améliorations d'ordre technique et/ou organisationnelle. L'objectif est de garantir un environnement de travail sécurisé non seulement lorsque le procédé est en marche normale mais également lorsqu'il bascule en mode dégradé. Pour l'OPR, la méthode HAZOP a été choisie d'une part pour son approche systématique et rigoureuse et d'autre part parce qu'elle s'applique particulièrement bien aux systèmes thermo-hydrauliques

3.4.1 PHASE PREPARATOIRE

Les contours du système et le cadre de son utilisation étant clairement définis, la phase préparatoire a essentiellement consisté à établir la documentation technique et mettre en place un groupe de travail. Celui-ci était constitué majoritairement de personnes ayant travaillé à différents niveaux sur le pilote OPR. L'équipe n'en est pas moins restée pluridisciplinaire. En outre, l'équipe a également compris un responsable de la sécurité et un intervenant extérieur. C'est ce dernier, Sylvain Chaumette, expert de l'INERIS, qui a cumulé les rôles d'animateur et secrétaire de séance. Les noms et fonctions de chaque participant sont précisés dans le Tableau 3.4. Les documents de travail regroupent l'ensemble des données techniques et fonctionnelles mises à jour, relatives au pilote et à son installation et doivent être consultables pendant la session d'analyse.

3.4.2 SESSION DE TRAVAIL ET MISE EN OEUVRE DE LA METHODE HAZOP

La session de travail s'est déroulée selon la procédure préconisée par la norme CEI 61882 (2001) (cf. 1.1.4.2). Réunis autour du PID (Piping & Instrumentation Diagram) de l'installation (cf. Figure 3.10),

l'équipe de travail doit analyser successivement différentes parties du système. Pour le pilote OPR, la réflexion s'est articulée autour de l'étude des éléments suivants :

- Bacs de stockage eau n°1 et n°2,
- Bac de stockage extérieur n°1 (anhydride propionique),
- Bac de stockage extérieur n°2 (2-butanol/acide sulfurique),
- Ligne d'alimentation de l'anhydride propionique,
- Ligne d'alimentation du 2-butanol,
- « Réacteur/échangeur » OPR,
- Boucle du fluide caloporteur.

Les membres de l'équipe sont invités à appliquer pour chacune de ces zones, une liste de mots clés associés aux paramètres opératoires caractéristiques et à imaginer les défaillances et dérives du système qui en découleraient (cf. Tableau 3.3). Ainsi les causes et conséquences possibles sont étudiées pour chaque dérive. La réflexion se poursuit en faisant le bilan sur les sécurités existantes, l'estimation de la qualité des barrières de sécurité et des propositions d'amélioration quand celle-ci ne sont pas satisfaisante. L'ensemble de ces points est consigné au fur et à mesure par le secrétaire de séance, dans les différentes rubriques d'un tableau dont la structure a été prévue à cet effet (cf. 3.4.3).

Tableau 3.3. Paramètres et mots guide associés utilisés au cours de la mise en oeuvre de la méthode HAZOP sur le pilote OPR

PARAMETRES	MOTS GUIDE
Débit	Plus de - Moins de - Arrêt de – Effet inverse
Pression	Plus de - Moins de
Température	Plus de - Moins de
Niveau	Plus de - Moins de
Agitation	Plus de - Moins de - Arrêt de
Concentration	Plus de - Moins de
Concentration	Autre que

3.4.3 RESULTATS DE LA SEANCE DE TRAVAIL

Les Tableaux 3.4 à 4.9 présentés ci-après regroupent, pour chaque élément du système, les résultats obtenus à l'issue de la session de travail HAZOP.

ANALYSE DE RISQUES

Tableau 3.4. Nom et fonction des membres de l'équipe de travail HAZOP

PERSONNES FORMANT LE GROUPE DE TRAVAIL :			
Nom	Société	Fonction	
BENAISSA W.	Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse	Doctorante	
CABASSUD M.	Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse	Professeur	Professeur à l'IUT de Génie Chimique (Université Paul Sabatier). Il est chargé de l'enseignement de la sécurité dans cet établissement. Il a participé à la conception et au montage du dispositif expérimental ainsi qu'à la mise en oeuvre des premières réactions dans le pilote.
CHAUMETTE S.	INERIS	Expert INERIS	Il a longtemps travaillé dans le domaine de la sécurité dans des grands groupes et a notamment une forte expérience dans l'encadrement de réunion de travail HAZOP.s
GABAS N.	Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse	Professeur	Elle est responsable de l'option QSE de troisième année et de la thématique sécurité au LGC.
FAHRI L.	Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse	Assistant ingénieur	Il est responsable de toute l'instrumentation électronique du dispositif expérimental de l'OPR.
POLLINI L.	Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse	Ingénieur d'Etude et ACMO	Agent Chargé de la Mise en Oeuvre des règles d'Hygiène et de sécurité du LGC. Il a suivi l'évolution du dispositif expérimental de l'OPR depuis son arrivée au LGC.
SAMAZAN M.	Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse	Ingénieur d'Etude LGC	Il a participé à l'élaboration du montage expérimental et a déjà mis en place une analyse des risques consignée sous la forme d'un tableau pour les premières expériences réalisées dans le pilote. Il a également participé à la dernière campagne d'expérimentation.

Tableau 3.5. Résultats de l'analyse HAZOP sur la zone : « Bacs de stockage eau n°1 et n°2 »

Section étudiée :	Mode de fonctionnement : Tous	Date : 16/03/06
Installation : OPR	Entrée de maille : Bac n° 1 (eau). Idem pour le 2.	
PID :	Sortie de maille :	

N°	Dérive Défaillance	Causes	Conséquences	G	Sécurités existantes	Estimation de la qualité des barrières	P	Proposition d'amélioration	G	P
1	P basse	Soutirage avec évent bouché	Mise sous vide => épandage d'eau : sans conséquence sur bac							
2	T haute		Sans conséquence							
3	T basse	Gel	Sans conséquences sur bac Perte de débit eau							
4	Niveau Haut		Épandage eau => sans conséquence							
5	Niveau bas ou pas de niveau		Sans conséquences sur bac Perte de débit eau							
6	Contamination	Sans objet : eau déminéralisée (au pire = utilisation d'eau potable : sans conséquence)								
7		Retour depuis les installations : sans conséquence								
8		Connexion bac intérieur, bac extérieur : vanne 3 voies déficiente et vannes pieds de bac ouvertes	Réaction => dégagement de chaleur		Ordre d'ouverture et fermeture des vannes (Procédure)					

Tableau 3.6. Résultats de l'analyse HAZOP sur la zone : « Bac de stockage extérieur n°1 (anhydride propionique) »

Section étudiée :	Mode de fonctionnement : Tous	Date : 16/03/06
Installation : OPR	Entrée de maille : Bac n° 1 extérieur (anhydride propionique)	
PID :	Sortie de maille :	

N°	Dérive Défaillance	Causes	Conséquences	G	Sécurités existantes	Estimation de la qualité des barrières	P	Proposition d'amélioration	G	P
9	P basse	Soutirage avec évent bouché (bouchon laissé)	Mise sous vide limité							
10	T haute	Température atmosphérique	Sans conséquence sur bac							
11	T basse	Gel	Sans conséquences sur bac							
12	Niveau Haut	Erreur opératoire lors du remplissage (sur balance)	Épandage limité (Faible quantité)							
13	Niveau bas ou pas de niveau		Sans conséquences sur bac Perte de réactif							
14	Contamination	Erreur opérateur (erreur de réactif)	Réaction dans le bac => emballement de réaction => atteinte des opérateurs		Bac rempli lorsqu'il est vide => pas de réaction dans le bac					
15		Connexion bac intérieur, bac extérieur : vanne 3 voies déficiente et vannes pieds de bac ouvertes	Réaction => dégagement de chaleur		Ordre d'ouverture et fermeture des vannes (Procédure)					
16	Concentration		Produit pur							

Tableau 3.7. Résultats de l'analyse HAZOP sur la zone : « Bac de stockage extérieur n°2 (2-butanol/acide sulfurique) »

Section étudiée :	Mode de fonctionnement : Tous	Date : 16/03/06
Installation : OPR	Entrée de maille : Bac n° 2 extérieur (2-butanol + catalyseur)	
PID :	Sortie de maille :	

N°	Dérive Défaillance	Causes	Conséquences	G	Sécurités existantes	Estimation de la qualité des barrières	P	Proposition d'amélioration	G	P
17	P basse	Soutirage avec évent bouché (bouchon laissé)	Mise sous vide limité							
18	T haute	Température atm	Sans conséquence sur bac => voir réacteur							
19	T basse	Gel	Sans conséquences sur bac							
20	Niveau Haut	Erreur opératoire lors du remplissage (sur balance)	Épandage limité (Faible quantité)							
21	Niveau bas ou pas de niveau		Sans conséquences sur bac Perte de réactif							
22	Contamination	Erreur opérateur (erreur de réactif)	Réaction dans le bac => emballement de réaction => atteinte des opérateurs		Bac rempli lorsqu'il est vide => pas de réaction dans le bac					
23		Connexion bac intérieur, bac extérieur : vanne 3 voies déficiente et vannes pieds de bac ouvertes	Réaction => dégagement de chaleur		Ordre d'ouverture et fermeture des vannes (Procédure)					
24	Concentration	Injection de trop de catalyseur	Sans conséquence sur le bac => voir réacteur (emballement réaction)					Analyse de concentration dans le bac avant utilisation		

Tableau 3.8. Résultats de l'analyse HAZOP sur la zone : « Ligne d'alimentation de l'anhydride propionique » (arrêt/démarrage)

Section étudiée :	Mode de fonctionnement : Fonction arrêt / démarrage	Date : 16/03/06
Installation : OPR	Entrée de maille : Ligne alimentation anhydride propionique	
PID :	Sortie de maille :	

N°	Dérive Défaillance	Causes	Conséquences	G	Sécurités existantes	Estimation de la qualité des barrières	P	Proposition d'amélioration	G	P
25	Débit trop	Erreur régulation pompe Défaillance débitmètre	Sans conséquence					A vérifier que les calculs ont bien été réalisés		
26	Débit bas	Erreur régulation Dérèglement de la pompe Défaillance débitmètre Vanne VP1 ouverte	Sans conséquence							
27	Pas débit	Arrêt pompe Vanne fermée Bouchage Pas de produit dans le bac d'alimentation	Réduction efficacité réacteur (démarrage) => taux conversion + faible (bulles d'air et surface d'échange + faible) => fin de réaction dans le tuyau et bac produit (montée en température) => dégradation des tuyaux et bac => fuite Risque opérateur en cas de démontage (arrêt).		- Canalisation tient à 200°C - Bac de 300 litres contenant initialement 200 litres d'eau et de glace + arrosage externe. + agitation mécanique	- Calculs thermodynamiques réalisés avec la réaction ayant lieu dans le bac - Procédure		- Contrôle du PH du produit contenu dans l'installation avant intervention		
28		Fuite (joint, VM 16 position ouverte vers extérieur)	Sans conséquence							

N°	Dérive Défaillance	Causes	Conséquences	G	Sécurités existantes	Estimation de la qualité des barrières	P	Proposition d'amélioration	G	P
29	Pression trop	Vannes fermées (VM 14 et VP 1) en aval de la pompe (maxi 5 bars)	Tuyau tient à la pression maxi de la pompe.							
30	Contamination	Vanne pied de bac eau déminéralisée ouverte et défaillance vanne VM13	Pas de conséquence							
31		Connexion sur bac anhydride propionique au lieu du bac eau	Sans conséquence au démarrage Risque opérateur en cas de démontage (arrêt).					- Contrôle du PH du produit contenu dans l'installation avant intervention		

Tableau 3.9. Résultats de l'analyse HAZOP sur la zone : « Ligne d'alimentation de l'anhydride propionique » (fonctionnement normal)

Section étudiée :	Mode de fonctionnement : Fctioint normal	Date : 16/03/06
Installation : OPR	Entrée de maille : Ligne alimentation anhydride propionique	
PID :	Sortie de maille :	

N°	Dérive Défaillance	Causes	Conséquences	G	Sécurités existantes	Estimation de la qualité des barrières	P	Proposition d'amélioration	G	P
32	Débit trop	Erreur régulation pompe Défaillance débitmètre	Mélange réactionnel + riche en anhydride propionique => potentiellement taux de conversion + bas en sortie de réacteur => fin de réaction dans le tuyau et bac produit (montée en température) => dégradation des tuyaux et bac => fuite		- Canalisation tient à 200°C - Bac de 300 litres contenant initialement 200 litres d'eau et de glace + arrosage externe. + agitation mécanique	- Calculs thermodynamiques réalisés avec la réaction ayant lieu dans le bac - Procédure		A vérifier que les calculs ont bien été réalisés		
33	Débit bas	Erreur régulation Dérèglement de la pompe Défaillance débitmètre Vanne VPI ouverte	Mélange réactionnel – riche en anhydride propionique => pas de conséquence en sécurité (reste catalyseur et 2-butanol dans bac produits)							
34	Pas débit	Arrêt pompe Vanne fermée Bouchage Pas de produit dans le bac d'alimentation	Pas de réaction => envoi 2-butanol + catalyseur vers bac produit => pas de conséquence Si remet le débit en route = risque emballement de réaction au niveau du bac produit (cf. débit trop)							

N°	Dérive Défaillance	Causes	Conséquences	G	Sécurités existantes	Estimation de la qualité des barrières	P	Proposition d'amélioration	G	P
35		Fuite (joint, VM 16 position ouverte vers extérieur)	Fuite de produit toxique par inhalation limitée par la faible quantité de produit		Présence continue de personnel à proximité du pilote. Rétention. Arrêt urgence => arrêt des pompes P1 et 2, ouverture TOR 1 et 3, VRP2 et fermeture TOR 2	Arrêt urgence testé à chaque manip				
36	Inverse	Bouchage réacteur et arrêt pompe P1	Réaction exothermique dans la ligne 1 et le bac n° 1 extérieur => montée en température canalisation et bac => dommage au niveau des équipements => fuite		Clapet anti-retour Suivi des débits et des températures => arrêt urgence	Durée de la manip courte = 1 h + présence permanente d'opérateur				
37	Pression trop	Vannes fermées (VM 14 et VP 1) en aval de la pompe (maxi 5 bars)	Tuyau tient à la pression maxi de la pompe.							
38	Contamination	Vanne pied de bac eau déminéralisée ouverte et défaillance vanne VM13	Faible conséquence (faible passage d'eau)							
39		Connexion sur bac eau au lieu de bac anhydride propionique	Renvoi pas de débit							

Tableau 3.10. Résultats de l'analyse HAZOP sur la zone : « Ligne d'alimentation du 2-butanol »

Section étudiée :	Mode de fonctionnement : tous	Date : 16/03/06
Installation : OPR	Entrée de maille : Ligne alimentation 2-butanol + catalyseur	
PID :	Sortie de maille :	

N°	Dérive Défaillance	Causes	Conséquences	G	Sécurités existantes	Estimation de la qualité des barrières	P	Proposition d'amélioration	G	P
40	Débit trop	Erreur régulation pompe Défaillance débitmètre	Mélange réactionnel + riche en 2-butanol + catalyseur => au pire (?) taux de conversion + bas en sortie de réacteur => fin de réaction dans le tuyau et bac produit (montée en température) => dégradation des tuyaux et bac => fuite		- Canalisation tient à 200°C - Bac de 300 litres contenant initialement 200 litres d'eau et de glace + arrosage externe. + agitation mécanique	- Calculs thermodynamiques réalisés avec la réaction ayant lieu dans le bac - Procédure		A vérifier que les calculs ont bien été réalisés		
41	Débit bas	Erreur régulation Dérèglement de la pompe Défaillance débitmètre Vanne VP1 ouverte	Mélange réactionnel – riche en 2-butanol + catalyseur => Idem ci-dessus (? sur le taux de conversion)							
42	Pas débit	Arrêt pompe Vanne fermée Bouchage Pas de produit dans le bac d'alimentation	Pas de réaction => envoi anhydride propionique => pas de conséquence Si remet le débit en route = risque emballement de réaction au niveau du bac produit (cf. débit trop)							
43		Fuite (joint, VM 21 position ouverte vers extérieur)	Fuite de produit inflammable par inhalation limitée par la faible quantité de produit		Présence continue de personnel à proximité du pilote. Rétention. Arrêt urgence => arrêt des pompes P1 et 2, ouverture TOR 1 et 3, VRP2 et fermeture TOR 2	Arrêt urgence testé à chaque manip				

N°	Dérive Défaillance	Causes	Conséquences	G	Sécurités existantes	Estimation de la qualité des barrières	P	Proposition d'amélioration	G	P
44	Inverse	Bouchage réacteur et arrêt pompe P2	Faible quantité => sans conséquence		Clapet anti-retour					
45	Pression trop	Vannes fermées (VM 19 et VP 2) en aval de la pompe (maxi 5 bars)	Tuyau tient à la pression maxi de la pompe.							
46	Concentration (moins de cata)	Erreur au niveau du bac 2	Réaction aura lieu dans le bac produit mais avec une vitesse très lente		- Bac de 300 litres contenant initialement 200 litres d'eau et de glace + arrosage externe. + agitation mécanique	- Calculs thermodynamiques réalisés avec la réaction ayant lieu dans le bac - Procédure		A vérifier que les calculs ont bien été réalisés		
47	Concentration (plus de cata)	Idem	Réaction plus importante au niveau du réacteur => dommage sur le réacteur => fuite ?					Analyse de concentration dans le bac avant utilisation		

Tableau 3.11. Résultats de l'analyse HAZOP sur la zone : «Réacteur/échangeur OPR»

Section étudiée :	Mode de fonctionnement : normal	Date : 16/03/06
Installation : OPR	Entrée de maille : Réacteur	
PID :	Sortie de maille :	

N°	Dérive Défaillance	Causes	Conséquences	G	Sécurités existantes	Estimation de la qualité des barrières	P	Proposition d'amélioration	G	P
48	Débit trop	P1 et P2 au maxi	Taux de conversion + bas en sortie de réacteur => fin de réaction dans le tuyau et bac produit (montée en température) => dégradation des tuyaux et bac => fuite		- Canalisation tient à 200°C - Bac de 300 litres contenant initialement 200 litres d'eau et de glace + arrosage externe. + agitation mécanique	- Calculs thermodynamiques réalisés avec la réaction ayant lieu dans le bac - Procédure				
49	Débit pas assez	Réglage P1 et P2 < normal Pas de prise en compte de double défaillance (débitmètre, pompes)	Si écoulement n'est plus piston => points chauds => emballement localisé => conséquences ?		Formation et présence des opérateurs					
50	Pas de débit	Arrêt simultané des pompes P1 et P2	points chauds => emballement localisé => conséquences ?							
51	Débit inverse	Sans objet								
52	Pression haute	Bouchage	Montée en pression à la pression maxi des pompes (5 bars)		Déjà arrivé : le réacteur a tenu (pas d'info sur la pression de calcul)					
53	Température trop	Défaillance régulation température chaudière	Régulation de température fluide compense cette chauffe => sans conséquence							
54		Défaillance régulation température chaudière, régulation fluide thermique déconnectée	Température max de l'ordre de 130°C (fluide thermique) => Augmentation de T dans le réacteur => fuite sur réacteur => conséquences ?		- Suivi par l'opérateur des paramètres de fonctionnement => arrêt urgence (refroidissement à fond et coupe les fluides)	- Opérateur toujours présent - Arrêt urgence testé				
55	Température pas assez	Défaillance régulation (froid à fond)	Réaction a lieu dans le bac produit (cf. précédemment)							

N°	Dérive Défaillance	Causes	Conséquences	G	Sécurités existantes	Estimation de la qualité des barrières	P	Proposition d'amélioration	G	P
56	Concentration (plus de cata)	Erreur au niveau du bac 2	Réaction plus importante au niveau du réacteur => dommage sur le réacteur => fuite ? => conséquences ?					Analyse de concentration dans le bac avant utilisation		
57	Contamination	Fuite de joints, perçage de plaque	Rmq : durée courte d'utilisation du matériel => probabilité très faible Eau -> procédé => noie la réaction. Autre réaction ?							

Tableau 3.12. Résultats de l'analyse HAZOP sur la zone : «Boucle du fluide caloporteur»

Section étudiée :	Mode de fonctionnement : normal	Date : 16/03/06
Installation : OPR	Entrée de maille : Boucle utilité	
PID :	Sortie de maille :	

N°	Dérive Défaillance	Causes	Conséquences	G	Sécurités existantes	Estimation de la qualité des barrières	P	Proposition d'amélioration	G	P
	Pas de Débit Débit pas assez	Arrêt de la pompe P3	=> conséquences ?		-			soit on détermine les conséquences par le calcul, soit on met en place une barrière de sécurité supplémentaire (par exemple, liaison vers réservoir vide vite + rinçage eau à partir réseau laboratoire)		

3.4.4 ANALYSE ET COMMENTAIRES DES RESULTATS

L'objectif des paragraphes qui suivent n'est pas de reprendre de manière détaillée les tableaux de résultats présentés ci-dessus. Leur structure doit permettre une lecture directe, simple et rapide des conclusions. Il s'agit de mettre en avant les principaux risques et scénarios d'accidents soulevés.

3.4.4.1 Bacs de stockage eau n°1 et n°2 [Tableau 3.5]

Le seul risque identifié pour ces bacs est une contamination par les réactifs contenus respectivement dans les bacs extérieurs n°1 et n°2, c'est-à-dire une introduction d'anhydride propionique et/ou du mélange 2-butanol/acide sulfurique dans l'eau déminéralisée (cf. dérive n°8). La cause en serait une défaillance des vannes trois voies, respectivement **VM₁₃** et **VM₁₈** sous réserve que les vannes **VM₁₁** et **VM₁₇** soient ouvertes. Dans le cas de l'anhydride propionique, la réaction avec l'eau est athermique et ne présente pas de danger. La mise en contact du mélange 2-butanol/acide sulfurique entraînerait un dégagement de chaleur limité. De plus, la défaillance d'une des vannes est selon les spécialistes peu envisageable.

- ➡ *Les sécurités existantes sont jugées suffisantes*

3.4.4.2 Bac de stockage extérieur n°1 (anhydride propionique) [Tableau 3.6]

Pour ce bac, deux scénarios sont envisagés. Le premier est similaire à la dérive n°8 (cf. 3.4.4.1) et ses conséquences sont limitées (cf. dérive n°15). Dans le deuxième scénario, un opérateur introduit par erreur le second réactif dans le bac contenant déjà l'anhydride propionique (cf. dérive n°14). Selon la quantité de produit introduite, cette erreur peut entraîner un déclenchement de la réaction et un dégagement de chaleur important. Or, le protocole expérimental précise que le bac doit être vide avant toute utilisation (cf. Annexe 4). D'autre part, aucun problème relatif à un défaut de concentration n'est soulevé puisque le produit utilisé est pur (cf. dérive n°16).

- ➡ *Les sécurités existantes sont jugées suffisantes*

3.4.4.3 Bac de stockage extérieur n°2 (2-butanol/acide sulfurique) [Tableau 3.7]

Les scénarios envisagés sont les mêmes que pour le bac extérieur n°1 contenant l'anhydride propionique (cf. 3.4.4.2) (cf. dérives n°22 et 23). Toutefois, un point supplémentaire est à prendre en considération : une erreur de manipulation d'un opérateur lors de l'ajout d'acide sulfurique peut entraîner une concentration en catalyseur différente par rapport à celle prévue pour le déroulement normal de la réaction. Une concentration plus faible ou plus importante d'acide n'a pas de conséquence directe sur le bac mais peut présenter des risques une fois le mélange introduit dans le réacteur. Cette hypothèse est donc prise en compte ultérieurement dans la section consacrée à l'OPR.

- ➡ *Les sécurités existantes sont jugées suffisantes*
- ➡ *Porter attention à la concentration de catalyseur pour les études de dérive de l'OPR*

3.4.4.4 Ligne d'alimentation de l'anhydride propionique

Deux modes de fonctionnement sont analysés pour cette ligne d'alimentation : en phase de démarrage ou d'arrêt, l'anhydride propionique circule seul dans le réacteur. Le fonctionnement normal correspond au déroulement de la réaction après établissement du régime permanent.

a) Fonctionnement arrêt/démarrage [Tableau 3.8]

L'arrêt du débit d'anhydride propionique dans la phase de démarrage pourrait provoquer la formation de bulles d'air et par conséquent une diminution de la surface d'échange et de l'efficacité du réacteur au moment du redémarrage de la pompe d'alimentation des réactifs (cf. dérives n°27). Cette dérive aurait pour conséquence un taux de conversion plus faible en sortie de réacteur par rapport à la valeur attendue : les réactifs seraient alors susceptibles de continuer à réagir dans le tuyau et le bac de récupération. L'étude des documents de travail permet de vérifier que les canalisations supportent des températures pouvant atteindre 200 °C. De plus, des dispositions de dilution et de refroidissement ont été prises pour stopper la réaction une fois les produits introduits dans le bac (cf. 3.3.1.2) (cf. sécurités existantes n°27). La qualité des barrières mises en place peut être vérifiée par une analyse thermodynamique supplémentaire.

➡ *Risques au niveau du tuyau et du bac de récupération des produits (dérive n°27) : des calculs complémentaires peuvent être effectués pour l'évaluation de la qualité des barrières en place.*

b) Fonctionnement normal [Tableau 3.9]

Trois scénarios ont été identifiés :

- Une erreur d'affichage ou de réglage de la pompe peut entraîner un débit trop important par rapport à la valeur initialement prévue dans le réacteur (cf. dérive n°32),
- Une dégradation du matériel peut provoquer une fuite sur la ligne (cf. dérive n°35),
- Un bouchage du réacteur et un arrêt de la pompe **P₁** pourraient avoir pour conséquence une contamination de la ligne par du 2-butanol (cf. dérive n°36).

Les conséquences et sécurités existantes pour la dérive n°32 sont identiques à celles de la dérive n°27.

Dans la deuxième situation, le protocole expérimental prévoit qu'un des opérateurs soit proche à tout moment de l'arrêt d'urgence et prêt à l'actionner (cf. Annexe 4). Ce dernier a pour effet de stopper les pompes ce qui limiterait la quantité de produit libéré par la fuite.

Dans le troisième cas, la présence d'un clapet anti-retour évite la contamination des bacs extérieurs (cf. 3.2.4).

➡ *Les sécurités existantes sont jugées suffisantes*

3.4.4.5 Ligne d'alimentation du 2-butanol [Tableau 3.10]

De même que pour la ligne d'alimentation de l'anhydride propionique en fonctionnement normal (cf. 3.4.4.4), des risques de débit erroné (cf. dérive n°40), de fuites (cf. dérive n°43) et de bouchage (cf. dérive n°44) sont identifiés. Ces dérives ont les mêmes causes et conséquences que pour les dérives respectivement n°32, n°35 et n°36.

A cela, viennent s'ajouter les risques liés à une erreur de concentration du catalyseur (cf. dérives n°46 et n°47) :

- Dans le cas où le catalyseur est moins concentré que prévu, le taux de conversion en sortie sera plus faible et on retrouve le cas de la dérive n°27,
- Dans le cas où la concentration de catalyseur est plus élevée, les conséquences sont localisées principalement dans le réacteur. Cette hypothèse est donc prise en compte ultérieurement dans la section consacrée à l'OPR.

Comme amélioration, l'équipe propose de rendre systématique la vérification de la concentration du catalyseur avant chaque expérience.

► *Proposition d'amélioration pour la concentration en acide sulfurique (cf. n°47)*

3.4.4.6 « Réacteur/échangeur » OPR [Tableau 3.11]

Concernant les risques localisés au niveau du « réacteur/échangeur », on note quatre dérives pour lesquelles les conséquences n'ont pas pu être clairement identifiées.

Tout d'abord, l'équipe de travail a suspecté l'apparition de points chauds due à un mauvais écoulement dans les cas où les débits de réactifs seraient faibles (cf. dérive n°49) ou nuls (cf. dérive n°50). Toutefois, même si le risque d'un emballement thermique a été mis en avant, les informations disponibles n'ont pas permis de conclure sur cette éventualité, ni d'évaluer les conséquences d'un tel scénario sur le réacteur et son environnement.

D'autre part, une température opératoire (cf. dérive n°54) ou une concentration en acide sulfurique (cf. dérive n°56) plus élevée que prévu est susceptible d'entraîner une élévation de température dans l'appareil, ce qui aura une influence sur la cinétique de réaction. Là encore, les conséquences sur l'appareil ne sont pas clairement identifiées. Cependant, dans le premier cas, les sécurités existantes semblent suffisantes et une amélioration du protocole expérimental est proposée pour écarter le risque posé par le deuxième cas.

► *Scénarios de dérive pouvant conduire à un accident et dont les conséquences n'ont pu être évaluées : arrêt ou forte diminution du débit d'alimentation des réactifs (fluide procédé)*

3.4.4.7 Boucle du fluide caloporteur

Il existe un autre scénario pour lequel l'interprétation des conséquences n'a pas été possible : il s'agit de l'arrêt du fluide utilité.

► *Scénarios de dérive pouvant conduire à un accident et dont les conséquences n'ont pu être évaluées : arrêt ou forte diminution du débit d'alimentation du fluide caloporteur (fluide utilité)*

3.4.4.8 Conclusion

De manière générale, la plupart des sécurités existantes ont été jugées suffisantes. Seules deux dérives n'ont pu être correctement étudiées puisque les outils disponibles ne permettaient pas de conclure sur l'évolution du « réacteur/échangeur » OPR : arrêt ou forte diminution du fluide procédé ou du fluide utilité. Sans une connaissance des conséquences de ces scénarios, il est difficile de concevoir des

barrières de sécurité adaptées. D'autre part, la méthode HAZOP ne prenant pas en compte les événements résultant de la combinaison simultanée de plusieurs défaillances indépendantes entre elles, elle n'a pas permis de faire apparaître explicitement le scénario résultant de l'arrêt simultané des fluides procédé et utilité. On tentera donc par la suite d'apporter des éléments de réponse pour ces différents cas de figure (cf. Chapitre 4).

3.5 OUTIL DE SIMULATION DYNAMIQUE DU REACTEUR OPR

La méthode HAZOP a permis de mettre en évidence un certain nombre de risques et d'améliorer certaines dispositions du protocole expérimental pour la conduite en sécurité du réacteur en fonctionnement normal. Mais pour certaines situations, les conséquences n'ont pas été identifiées. Il est donc utile de passer par une phase de simulation pour tenter de trouver des conditions opératoires permettant une conduite sécurisée de l'appareil.

3.5.1 GENERALITES

En complément de la campagne de recherche visant à caractériser expérimentalement le comportement de l'OPR, un outil de simulation a été développé afin de pouvoir tester les potentialités offertes par l'appareil (Elgue, 2005). Cet outil, appelé « Data Processing Tool » (DPT) a pour objectif de prédire le comportement d'un réacteur OPR uniquement en fonction des conditions opératoires. Il intervient donc à la fois dans les études préliminaires à la mise en oeuvre d'une nouvelle réaction dans le « réacteur/échangeur » mais également dans la phase de post-traitement : en effet, après validation du modèle pour une réaction donnée, ce programme permet de simuler un nombre important de conditions opératoires. Ceci peut s'avérer confortable dans le cas où l'on envisage d'étudier la réponse du système à des situations potentiellement dangereuses ou des déviations par rapport à une conduite normale du procédé.

Afin d'atteindre ces objectifs, la description mathématique du « réacteur/échangeur », intervenant dans la modélisation, a été conçue pour être aussi proche que possible de la réalité. Elle intègre non seulement une description précise de sa géométrie mais tient également compte de l'inertie thermique engendrée par les éléments de la structure comme les inserts en PEEK ou les plaques de transition et de fermeture. En outre, le programme fait appel à de nombreux modèles permettant d'intégrer les phénomènes hydrodynamiques, de réaction, de transfert thermique et de pertes de charge au sein de l'OPR.

Les paragraphes suivants présentent un ensemble d'informations utiles à la compréhension de ce programme, depuis sa structure jusqu'au principe de son utilisation.

3.5.2 REPRESENTATION DE LA GEOMETRIE DU REACTEUR

La géométrie du réacteur intervenant dans la modélisation retranscrit une structure modulaire par bloc dont le nombre peut varier de 1 à 10. Ainsi, conformément à sa structure réelle, la structure interne de l'OPR est représentée au sein du programme par une succession de plaques de différentes natures (cf. Figure 3.12) :

- La plaque de réaction (**PR**) dans laquelle s'écoule les réactifs. La zone de réaction est constituée par un assemblage d'inserts. Le matériau de ces plaques est du PEEK,
- Une première plaque sandwich (**PS₁**), de part et d'autre de la plaque de réaction. Ces plaques sont en acier inoxydable,
- La notation (**FU**) correspond à la zone dans laquelle le fluide utilité s'écoule. Les propriétés thermodynamiques de cette zone sont donc celles du fluide caloporteur,
- Une autre plaque sandwich (**PS₂**) pour délimiter la zone d'écoulement du fluide utilité,
- Une plaque de transition (**PT**) qui permet d'assurer l'isolation thermique entre deux blocs.

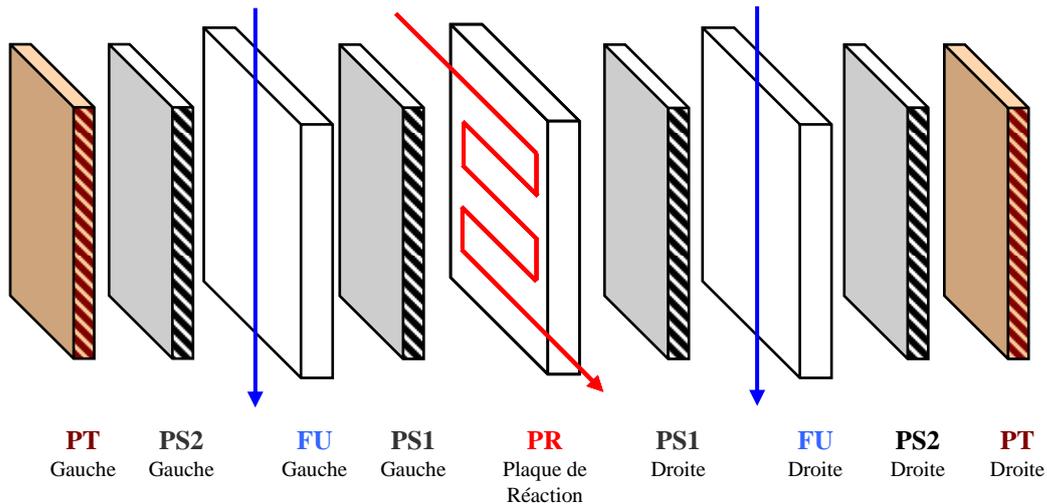


Figure 3.12. Représentation schématique d'un bloc par la succession de plaques

Les plaques sandwich (**PS₂**) et les plaques de transition (**PT**) étant adjacentes et de même nature, elles seront considérées dans toute la suite comme un seul élément dont l'épaisseur est égale à l'épaisseur cumulée des deux plaques.

3.5.3 REPRESENTATION DES ECOULEMENTS

L'OPR s'apparente à un réacteur continu avec des échanges thermiques localisés à la paroi. Ainsi, la modélisation des écoulements dans l'OPR est basée sur la même hypothèse que pour les réacteurs continus, c'est-à-dire une représentation selon une succession de bacs parfaitement agités (cf. Figure 3.13).

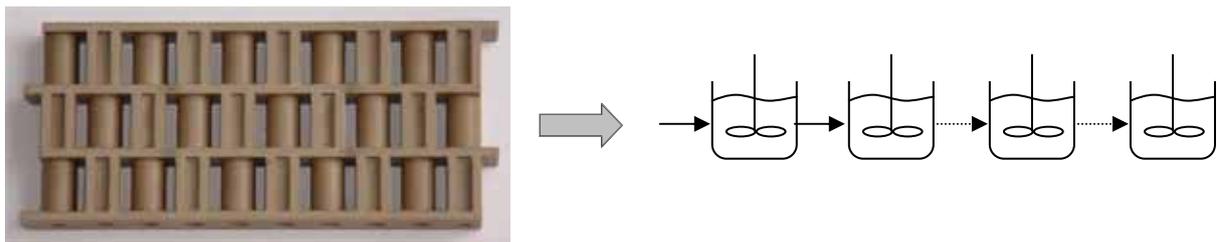


Figure 3.13. Hypothèse de modélisation des écoulements côté procédé

Cette modélisation de l'écoulement constitue une approche intermédiaire entre l'approche locale, qui nécessite l'intégration des équations différentielles partielles, irréaliste dans un réacteur de géométrie complexe et une approche simplifiée construite à partir des deux modèles de base : piston et parfaitement mélangé. Cette approche classique en génie des procédés est basée sur la distribution expérimentale du temps de séjour qui permet une analyse de l'écoulement (mise en évidence de volumes morts, de passages préférentiels ou de courts-circuits) et une caractérisation du mélange (cf. 3.1.3.2).

Dans le cas du pilote OPR composé de trois blocs, les études expérimentales de distribution de temps de séjour ont conduit à une représentation de la zone réactionnelle par 91 bacs parfaitement agités. Ainsi, en terme de volume, il s'avère qu'un bac parfaitement agité correspond à une rangée réelle d'un insert (cf. Figure 3.4 et Figure 3.13). Chaque plaque de réaction étant constituée d'un assemblage de 9 inserts soit 27 rangées, on compte 27 bacs agités par plaque.

Outre les rangées d'inserts, la modélisation tient compte des autres zones où s'écoule le milieu réactionnel (cf. Figure 3.14) :

- 1 bac agité pour la zone d'introduction des réactifs dans le réacteur (**IN**),
- 1 bac agité pour chaque couloir d'introduction du milieu réactionnel à l'entrée de chaque plaque de réaction (In i),
- 1 bac agité pour chaque couloir de collecte des produits à la sortie de chaque plaque de réaction (Out i),
- 1 bac agité pour les zones de transition entre deux blocs (Transition i),
- 1 bac pour la zone de sortie du réacteur (**OUT**).

Il est alors possible de schématiser l'ensemble de ces zones par des bacs parfaitement agités ou encore « cellules de modélisation » et de leur attribuer un numéro de référence (cf. Figure 3.15).

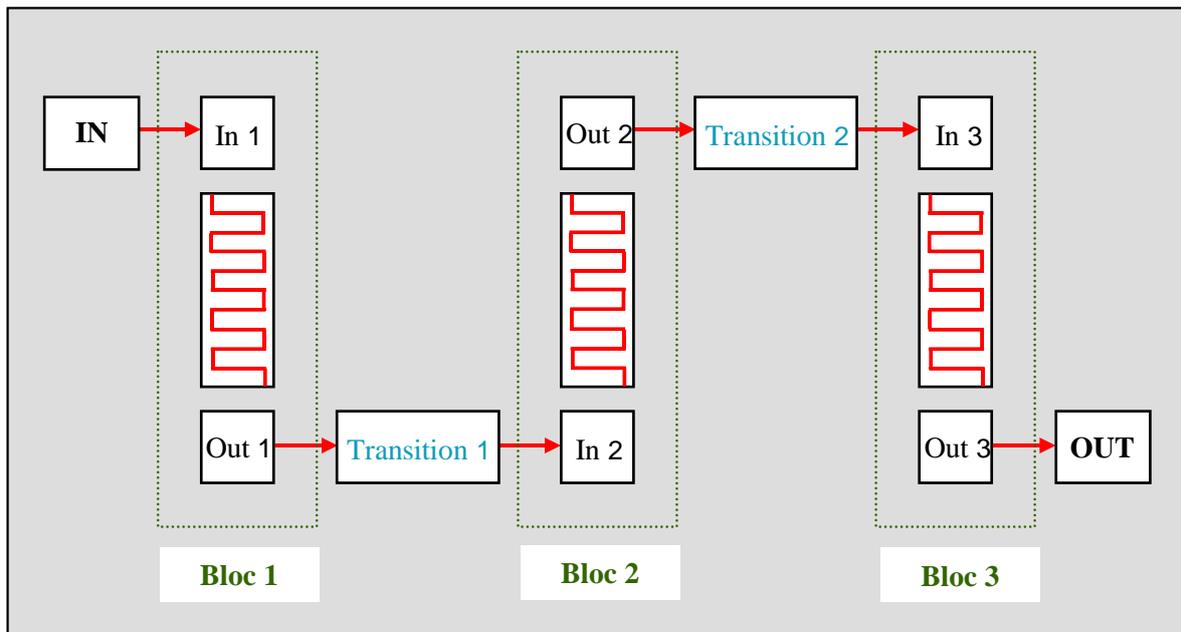


Figure 3.14. Représentation schématique de la ligne réactionnelle de l'OPR par succession de bacs parfaitement agités

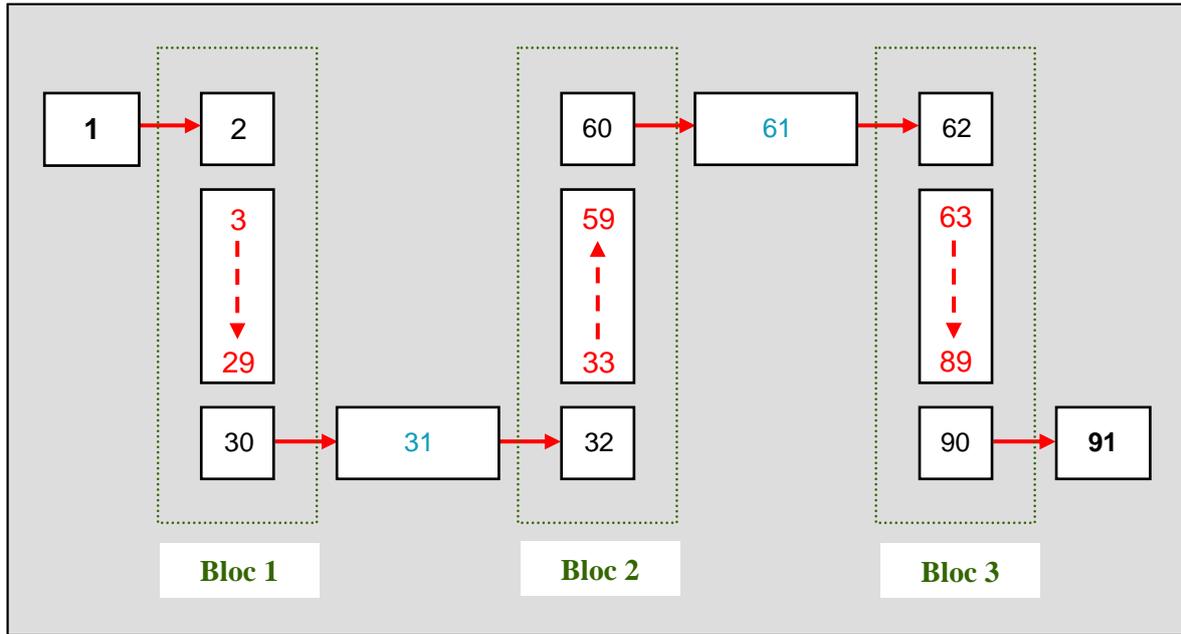


Figure 3.15. Numéros des différentes zones modélisées par des bacs parfaitement agités

3.5.4 MODELISATION

La modélisation est fondée sur la résolution des bilans matière et énergie ainsi que sur des équations de contraintes au niveau de chacun de ces bacs. Les équations de contraintes permettent de prendre en compte les caractéristiques géométriques de l'OPR et des propriétés physiques du milieu considéré. Les bilans permettent de décrire l'évolution des grandeurs caractéristiques : température, masse, composition, pression, etc. Les équations de bilan sont basées sur la formulation dynamique suivante :

$$\{ Entrée \} + \{ Alimentation \} + \{ Production \} = \{ Sortie \} + \{ Accumulation \} \quad (3.1)$$

Compte tenu de la géométrie spécifique de l'OPR, on peut distinguer deux parties principales au niveau du modèle. Une première partie associée aux bacs localisés dans les plaques de réaction (chambres réactionnelles) où prennent place des phénomènes couplés de réaction et de transfert thermique. Une deuxième partie pour les autres plaques du réacteur où n'interviennent que des aspects de transfert thermique. Ces deux parties (chambre réactionnelle et partie thermique) apparaissent clairement en termes de modélisation.

3.5.4.1 Modélisation de la chambre réactionnelle

Les bacs représentant la chambre réactionnelle sont supposés remplis par un milieu homogène liquide parfaitement agité. Ainsi, le comportement d'un bac dépend uniquement des phénomènes qui interviennent en son sein (réaction, transfert, etc.) et de ses courants d'entrée, les entrées d'un bac étant généralement constituées des sorties du bac précédent (cf. Figure 3.16). Concernant le milieu homogène contenu au sein de chaque bac, la modélisation tient compte des hypothèses suivantes :

- Homogénéité des grandeurs caractéristiques (température, pression, débit, composition,...),
- Homogénéité des propriétés physiques (masse volumique, viscosité,...),
- Homogénéité des phénomènes physico-chimiques (réaction, transfert de matière,...),
- Pas de variation de volume.

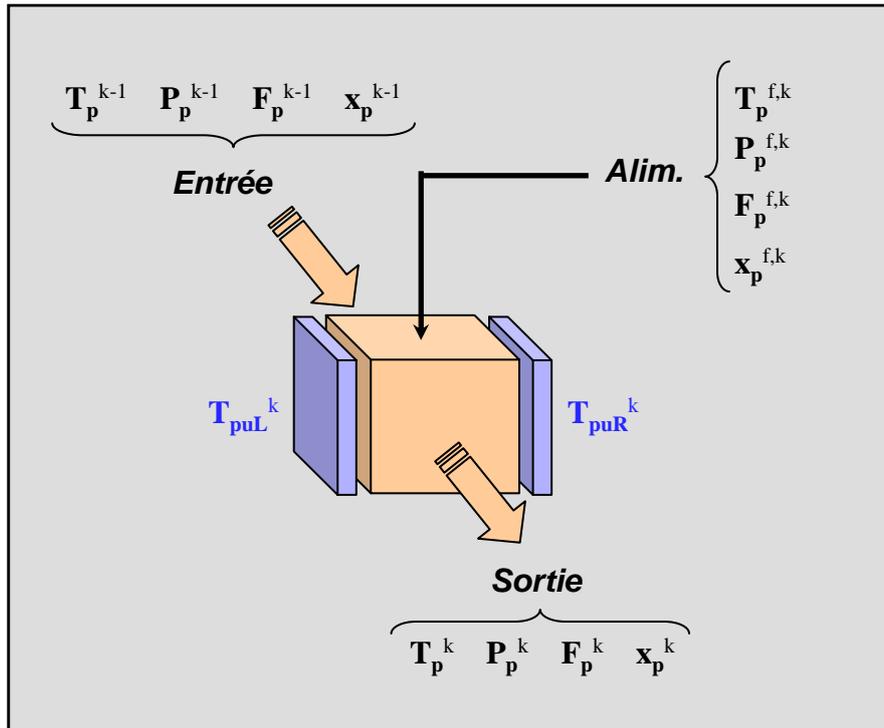


Figure 3.16. Représentation d'un bac parfaitement agité k

L'état et les évolutions du milieu homogène circulant à l'intérieur d'un bac k donné sont alors décrits par les équations de bilan et de contraintes suivantes : bilan matière global, bilans matière partiels, bilan enthalpique, bilan de pression et contrainte de volume. Le détail de ces équations est disponible en Annexe 5.

3.5.4.2 Modélisation des échanges thermiques

La modélisation s'accompagne de bilans énergie qui traduisent l'évolution des flux thermiques au travers des différents éléments constitutifs de la structure du réacteur (cf. Figure 3.17) :

- Plaque de réaction en PEEK (environnement thermique direct du milieu réactionnel),
- Plaques sandwich (droite et gauche),
- Zones d'écoulement du fluide utilité (droite et gauche),
- Plaques de transition (droite et gauche).

De la même manière que pour la représentation du milieu réactionnel, chacune de ces zones est subdivisée en 91 cellules de modélisation. Les équations de bilan thermique associées à chacune de ces cellules sont détaillées en Annexe 5.

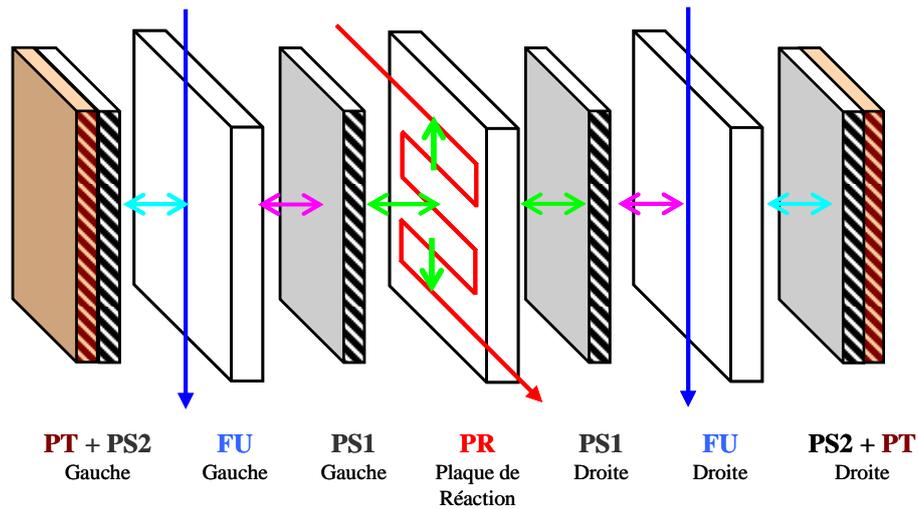


Figure 3.17. Représentation des zones d'échange thermique dans 1 bloc de l'OPR

3.5.4.3 Modélisation de la réaction

Pour intégrer les fonctionnalités de réacteur chimique de l'OPR, le simulateur offre la possibilité de définir des schémas réactionnels ainsi que les cinétiques correspondantes au sein de sous-programmes prévus à cet effet. Dans le modèle par défaut, la vitesse d'une réaction j se déroulant dans le bac de modélisation k , s'exprime en fonction des concentrations des réactifs, selon l'équation suivante :

$$r_j^k = k_j \cdot \prod_i (C_i^k)^{\beta_{i,j}} \quad (3.2)$$

Avec,

$$\left\{ \begin{array}{l} r_j^k : \text{vitesse de la réaction } j \text{ dans le bac } k \text{ (en } \text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}\text{)} \\ k_j : \text{constante cinétique de la réaction } j \text{ (en } (\text{mol.m}^{-3})^{\sum\beta_{i,j}-1}.\text{s}^{-1}\text{)} \\ C_i^k : \text{concentration du constituant } i \text{ dans le bac } k \text{ (en } \text{mol.m}^{-3}\text{)} \\ \beta_{i,j} : \text{ordre partiel du constituant } i \text{ pour de la réaction } j \end{array} \right.$$

3.5.4.4 Autres modèles

La modélisation fait également appel à des modèles et corrélations annexes qui permettent la description d'autres phénomènes physiques complémentaires au sein de l'OPR : il s'agit par exemple des pertes de charge ou de l'évolution des propriétés thermodynamiques et physiques des fluides en fonction de l'état du système.

Dans le premier cas, des études expérimentales ont permis d'établir une corrélation pour l'estimation des pertes de charges du fluide procédé en fonction des caractéristiques de l'écoulement.

Le calcul des propriétés physiques, se fait par l'intermédiaire d'une base de données commerciales : Bibphy32 (Prosim®). Celles-ci sont estimées pour un milieu donné en fonction de la température, de la pression et de la composition. Les principales propriétés utilisées dans la modélisation sont :

- La masse volumique : $\rho(T, P, x_i)$

- La viscosité : $\mu(T,P,x_i)$
- La capacité calorifique : $C_p(T,P,x_i)$
- La conductivité thermique : $\lambda(T,P,x_i)$
- La masse molaire : $M(T,P,x_i)$
- L'enthalpie molaire : $H(T,P,x_i)$
- La volume molaire : $V^{ml}(T,P,x_i)$

3.5.4.5 Résolution du modèle

Le modèle mathématique représentant le fonctionnement de l'OPR est un modèle extrêmement complexe de par le nombre mais aussi par le type d'équations qu'il implique : équations différentielles et équations algébriques. Dans le cas de l'estérification de l'anhydride propionique, le modèle est constitué de plus de 2000 équations. La résolution d'un tel système algèbro-différentiel selon une approche globale (traitement simultané de l'ensemble des équations sans discrimination selon le type d'équation) nécessite l'utilisation d'un intégrateur spécifique : DISCo. Il s'agit d'un outil d'intégration de systèmes d'équations algèbro-différentielles basé sur la méthode de Gear (Gear, 1971 ; Hindmarsh, 1980), méthode dite de différentiation rétrograde selon un schéma de prédicteur-correcteur. La méthode de Gear est à la base de l'ensemble des intégrateurs algèbro-différentiels existant actuellement.

3.5.5 UTILISATION DU PROGRAMME DE SIMULATION

3.5.5.1 Structure générale du programme

L'ensemble du programme est codé en Fortran. Son architecture particulière, intégrant une base de données externes (Bibphy), conduit du point de vue de l'utilisateur à une structure organisée autour de plusieurs répertoires. Il permet ainsi de rassembler les différents modules liés à la modélisation (équations de bilans, contraintes, modélisation de la réaction, des pertes de charges, etc.) ainsi qu'à la résolution du modèle (DISCo). Le programme inclut également une procédure de gestion des dynamiques capable d'intégrer et de gérer des phases transitoires dans le comportement de l'OPR. Cette option est particulièrement utile pour les études de sécurité abordées dans le Chapitre 5.

En outre, l'exécution du programme nécessite la connaissance de nombreux paramètres externes au modèle : il s'agit d'une part de paramètres intervenant dans la modélisation (données géométriques, conditions opératoires, cinétiques, etc.) et d'autre part de paramètres propres au solveur. L'utilisateur a à sa charge de renseigner l'ensemble des informations utiles dans un fichier prévu à cet effet. Les résultats de simulation sont consignés dans un fichier de résultats lui aussi accessible à l'utilisateur. Le lien entre les différentes composantes de la structure du programme est représenté sur la Figure 3.18.

Le programme a été conçu de manière à ce que l'utilisateur ait à modifier uniquement les fichiers de données et ait accès aux fichiers de résultats. Mais il est éventuellement possible de modifier le code en cas de besoin.

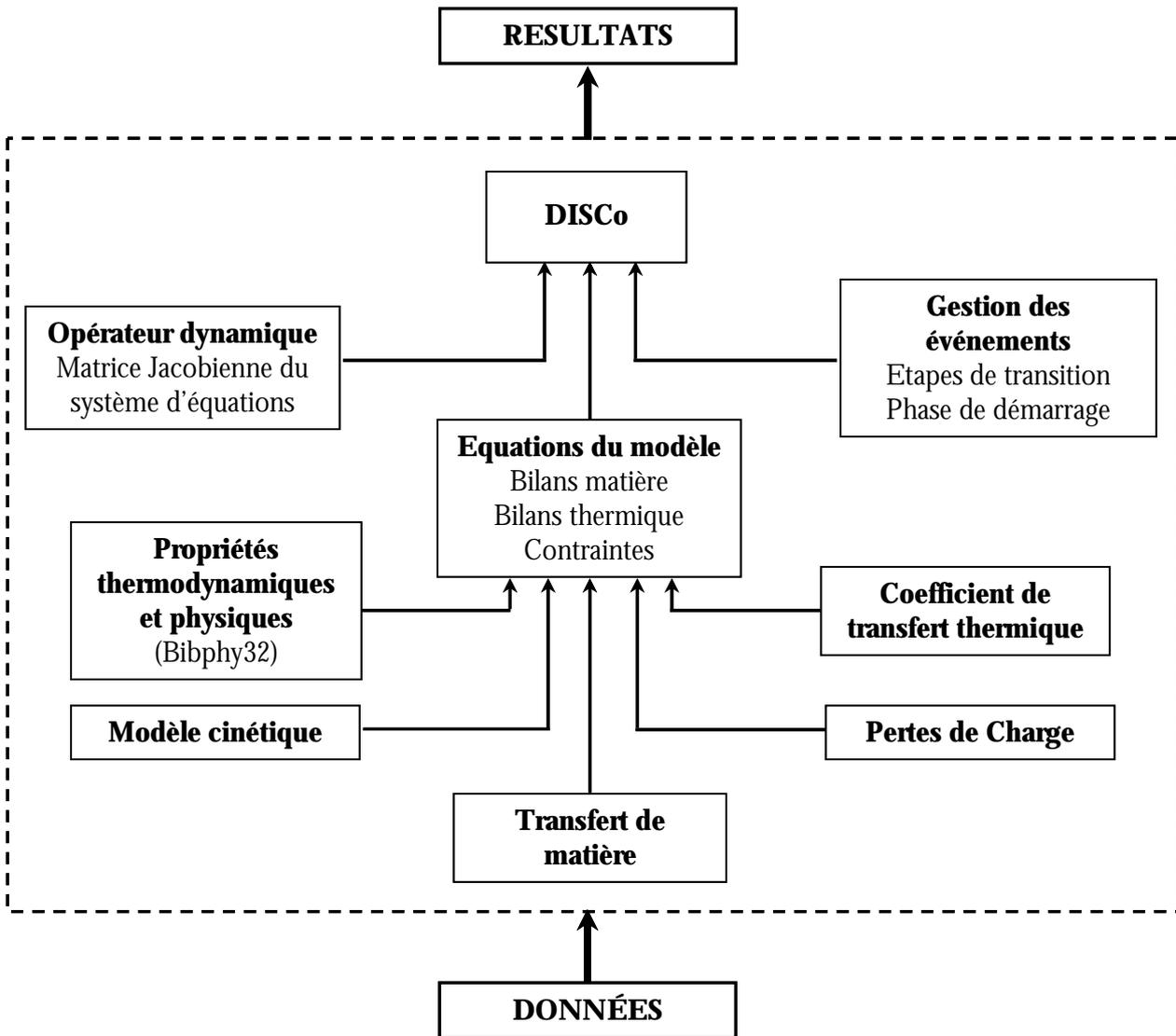


Figure 3.18. Architecture du programme de simulation DPT : organisation en différents répertoires

3.5.5.2 Gestion des résultats

Le fichier de résultats fournit à la fin de chaque période dynamique, la valeur des variables suivantes au niveau de chaque cellule de simulation (bac parfaitement agité) :

- température du fluide procédé,
- température de la plaque de réaction en PEEK,
- température de la paroi de la plaque sandwich (droite et gauche),
- température du fluide utilité de (droite et gauche),
- température de la plaque de transition de (droite et gauche),
- débit du fluide utilité (droite et gauche),
- débit du fluide procédé,
- pression du fluide procédé,
- fraction molaire de chaque composé au sein du fluide procédé,
- retenue molaire au sein du fluide procédé.

Les valeurs de ces paramètres permettent de tracer les profils de température au niveau des différentes plaques du « réacteur/échangeur » en fonction du temps.

3.6 CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES POUR LA MISE EN OEUVRE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION

Dans la partie qui suit, le programme de simulation est utilisé pour le choix préalable des conditions opératoires pour la mise en oeuvre de la réaction d'estérification de l'anhydride propionique dans le « réacteur/échangeur » OPR. Tout en tenant compte des contraintes imposées à la fois par la réaction et l'ensemble du dispositif expérimental, des essais successifs de simulation permettent de statuer sur les conditions qui offrent un compromis satisfaisant entre la température opératoire et la conversion en sortie de réacteur.

3.6.1 CONTRAINTES OPERATOIRES

Les conditions opératoires à fixer préalablement à la mise en oeuvre de la réaction sont les suivantes :

- La température du fluide utilité (en °C),
- Le débit de fluide utilité (en $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$),
- La température d'alimentation du premier réactif (anhydride propionique) (en °C),
- Le débit d'alimentation du premier réactif (en $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$),
- La concentration en acide sulfurique (%),
- La température d'alimentation du second réactif (mélange 2-butanol/acide sulfurique) (en °C),
- Le débit d'alimentation du second réactif ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$),

Certains de ces paramètres sont limités par des contraintes de fonctionnement.

3.6.1.1 Température opératoire

Lors des expériences menées dans le calorimètre de réaction RC1 (cf. Chapitre 2), le réacteur était préalablement programmé pour travailler en mode isotherme. Cette condition n'est pas réalisable dans le « réacteur/échangeur ». De manière générale, il serait difficile techniquement de mettre en place une régulation du fluide utilité sur les trois blocs de l'OPR. De manière plus spécifique à la réaction d'étude, les réactifs étant introduits à température ambiante dans le réacteur, ils nécessitent d'être dans un premier temps chauffés, ce qui rend impossible le fait d'avoir une température constante du milieu réactionnel sur toute la longueur du réacteur. En revanche, l'OPR permet de travailler avec un débit de fluide utilité 60 fois supérieur à celui des réactifs. Il est donc probable que la température du fluide caloporteur reste constante entre l'entrée et la sortie du réacteur, ce qui reviendrait à considérer un mode de fonctionnement similaire au mode *isopéribolique* dans le RC1.

Les expériences mises en oeuvre dans le calorimètre de réaction RC1 ont aussi permis de constater qu'à faible température la cinétique de la réaction était faible. Ce constat impose donc que la température opératoire soit suffisamment élevée pour avoir un taux de conversion convenable en sortie.

D'autre part, une contrainte technique liée à la puissance de chauffe de la chaudière ne permet pas de chauffer le fluide utilité au-delà de 75 °C.

➡ *La température du fluide utilité devra se situer entre 50 °C et 70 °C.*

3.6.1.2 Ecoulements et débits

Le dispositif expérimental tel qu'il a été conçu permet de travailler avec un débit de fluide utilité maximum de 3 m³.h⁻¹.

Côté procédé, l'écoulement piston dépend du débit volumique des deux réactifs : deux conditions favorables à un tel écoulement ont été proposées dans le Tableau 3.1 (cf. 3.1.3.2). Or les débits doivent également être ajustés de manière à avoir un mélange stoechiométrique dans le réacteur. Les réactifs utilisés étant des produits purs, il est nécessaire de respecter les rapports de débit volumique suivant :

$$dv_{anhp} = 1,4 \cdot dv_{2but} \quad (3.3)$$

Selon que l'on travaille à 25 L.h⁻¹ ou 50 L.h⁻¹, on se placera dans l'une des conditions du Tableau 3.13.

Tableau 3.13. Débits opératoires d'alimentation des deux réactifs pour la réaction d'estérification

Débits (L.h ⁻¹)	Condition (c)	Condition (d)
Réactif n°1 (anhydride propionique)	29,2	14,6
Réactif n°2 (2-butanol/acide sulfurique)	20,8	10,4
Total (OPR)	50	25

3.6.1.3 Catalyseur

La concentration en catalyseur doit être relativement importante pour obtenir un taux de conversion le plus élevé possible en sortie de réacteur. Cette concentration est cependant limitée à 0.8 %, la cinétique n'ayant pas été validée au-delà de cette valeur.

➡ *Quantité de catalyseur comprise entre 0,4 et 0,8 %*

3.6.2 RESULTATS DE SIMULATION

Compte tenu des paragraphes précédents, les deux paramètres à ajuster pour la mise en oeuvre de l'estérification de l'anhydride propionique sont : la température d'entrée du fluide utilité et la concentration initiale d'acide sulfurique.

Deux premières simulations ont été réalisées afin de visualiser le comportement de la réaction dans le « réacteur/échangeur » aux limites inférieures et supérieures imposées par les contraintes opératoires : la première est réalisée dans les conditions les moins favorables (temps de séjour réduit, concentration de catalyseur et température du fluide utilité limitée), la deuxième correspond aux conditions les plus favorables (cf. Tableau 3.14).

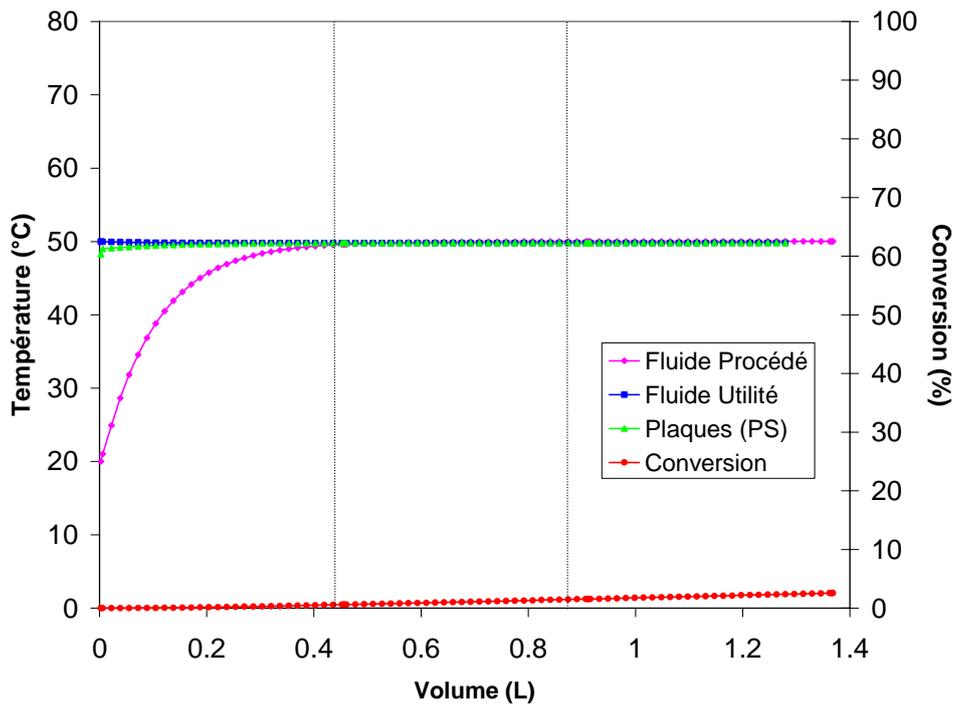


Figure 3.19. Simulation n°1 : réaction d'estérification dans l'OPR {50 L.h⁻¹ ; 50 °C ; 0,4 %}

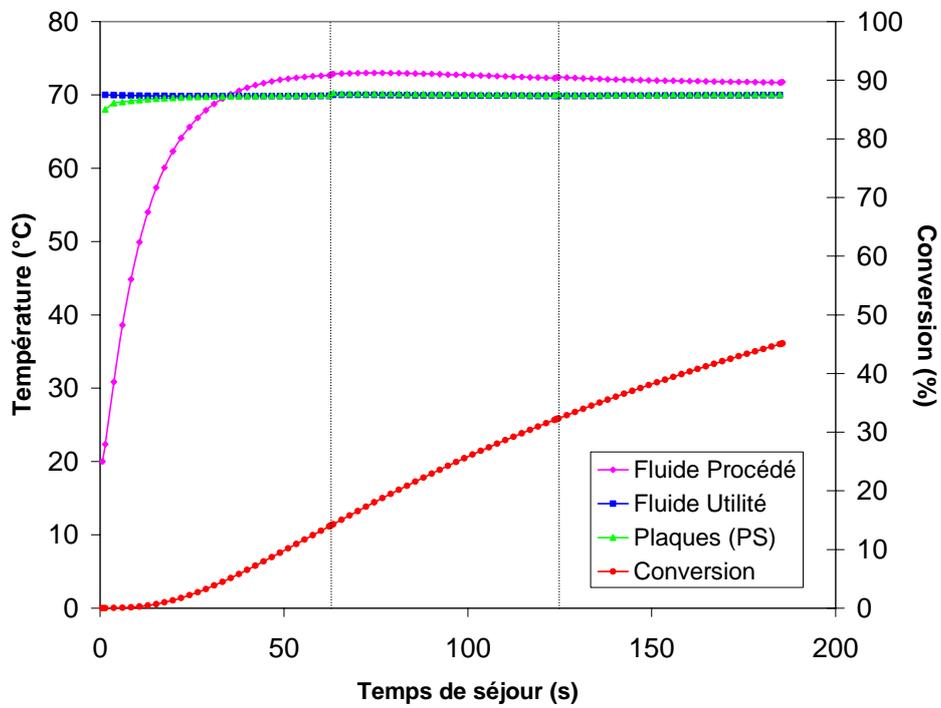


Figure 3.20. Simulation n°2 : réaction d'estérification dans l'OPR {25 L.h⁻¹ ; 70 °C ; 0,8 %}

Tableau 3.14. Conditions opératoires des simulations n°1 et n°2

	fluide utilité		anhydride propionique		2-butanol/acide sulfurique		
	Débit (m ³ .h ⁻¹)	T (°C)	Débit (m ³ .h ⁻¹)	T (°C)	Débit (m ³ .h ⁻¹)	T (°C)	Concentration H ₂ SO ₄ (%)
Simulation n°1 (50 L.h ⁻¹)	3	50	29,2	20	20,8	20	0,4
Simulation n°2 (25 L.h ⁻¹)	3	70	14,6	20	10,4	20	0,8

Les résultats de simulation permettent de tracer les profils de température côtés procédé et utilité ainsi que la température au sein des plaques sandwich (PS) délimitant ces deux zones et la conversion molaire le long du réacteur (cf. Figure 3.19 et Figure 3.20).

On observe tout d'abord que dans les deux simulations, la température du milieu réactionnel atteint la température du fluide utilité dès la fin du premier bloc. Dans le premier cas, les deux températures restent sensiblement égales sur les deux blocs suivants. Par contre, on constate un léger dépassement de la température du milieu réactionnel dans le cas où la température opératoire et la concentration en acide sont plus élevées (simulation n°2). Dans ces conditions, le dégagement de chaleur est en effet plus important. Toutefois cette température a tendance à baisser de nouveau vers la température du fluide caloporteur. L'utilité sert donc à chauffer dans un premier temps le milieu réactionnel puis à stabiliser sa température dans les blocs suivants.

La température du fluide utilité reste constante tout le long du réacteur. Ceci s'explique par le fait que son débit est respectivement 60 et 120 fois supérieur à celui du milieu réactionnel.

On observe que la conversion en sortie de réacteur n'est pas totale : on obtient seulement 6 % pour la simulation n°1 et 45 % pour la simulation n°2. D'autre part, on vérifie bien dans les deux cas que la température maximum atteinte par le fluide procédé n'excède pas la température d'ébullition du milieu réactionnel (environ 100 °C). Notons que pour les conditions de la simulation n°2, l'ajout de blocs supplémentaires (de l'ordre de 3 à 4) conduirait à une conversion totale des réactifs.

Pour compléter ces premiers résultats, d'autres simulations sont effectuées pour les conditions opératoires intermédiaires. Le Tableau 3.15 consigne la conversion de sortie et la température maximum obtenues pour chacune d'entre elles.

Tableau 3.15. Résultats de simulation pour la conversion de sortie et la température maximale du fluide procédé en fonction des conditions opératoires

		Concentration du catalyseur					
		0,4 %		0,6 %		0,8 %	
T	Débit	X	T _{max}	X	T _{max}	X	T _{max}
Utilité	(L.h ⁻¹)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)
50 °C	25	6	50	8	50	11	51
	50	3	50	3	50	5	50
60 °C	25	16	61	21	62	33	63
	50	6	60	8	61	13	61
70 °C	25	30	72	36	72	45	73
	50	16	71	22	72	35	74

D'après les résultats de simulation (cf Figure 3.20), les risques d'une montée brusque et/ou trop importante de température sont écartés du fait de la capacité d'échange thermique élevée dans les blocs 2 et 3. L'ensemble de ces conditions opératoires semble garantir une conduite en fonctionnement normal sécurisée. On privilégiera la température opératoire égale à 70 °C et une concentration en acide égale à 0,8 % pour avoir une conversion maximum en sortie.

3.7 MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE : EXPERIENCE EN EAU

Les expériences en eau permettent une prise en main de l'appareil ainsi qu'une familiarisation avec le matériel et le protocole opératoire. Elles permettent également d'étudier les aspects thermiques indépendamment des phénomènes de réaction et de valider expérimentalement le modèle inclus dans le simulateur. A ce titre, elles constituent une étape préliminaire indispensable avant la mise en oeuvre d'une réaction chimique.

3.7.1 MISE EN OEUVRE DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les étapes de travail mises au point dans le protocole expérimental (cf. 3.3 et Annexe 4) sont testées pour une température opératoire de 65 °C et un débit total dans l'OPR de 50 L.h⁻¹.

L'expérience suit le déroulement suivant :

- **Etape n°1** : de l'eau est introduite en continu à partir de la ligne de circulation du premier réactif (R₁) à 50 L.h⁻¹. Durant cette étape, la température du fluide utilité augmente jusqu'à atteindre la valeur de consigne fixée à 65 °C.
- **Etape n°2** : une fois l'équilibre thermique atteint côté procédé et utilité, le débit d'eau est diminué jusqu'à 29 L.h⁻¹.
- **Etape n°3** : après atteinte d'un nouvel équilibre thermique, de l'eau est injectée via la deuxième ligne d'introduction (R₂) à 21 L.h⁻¹. Le débit total dans le réacteur revient alors à 50 L.h⁻¹.

Le choix des débits d'entrée est déterminé par le Tableau 3.13.

Les Figures 3.21 et 3.22 donnent respectivement les acquisitions de températures au cours du temps :

- Pour le fluide utilité : températures d'entrée et de sortie du réacteur et température de sortie du premier bloc,
- Pour le fluide procédé : températures d'entrée et de sortie du réacteur et thermocouples de A à H, le long de la ligne réactionnelle.

Ces résultats sont tout d'abord l'occasion de vérifier la dynamique très rapide du « réacteur/échangeur » (cf. 3.1.3.4) : au moment du changement (à t= 3482 s et t=4282 s), la stabilisation thermique du fluide procédé est très rapide.

Pour étudier l'état du système après établissement des trois régimes permanents visibles, on trace, côté procédé et utilité, les profils de température expérimentaux pour les trois temps de manipulation suivants : 3000, 4000, et 5000 secondes. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par simulation dans les mêmes conditions (cf. Figure 3.23, Figure 3.24, Figure 3.25).

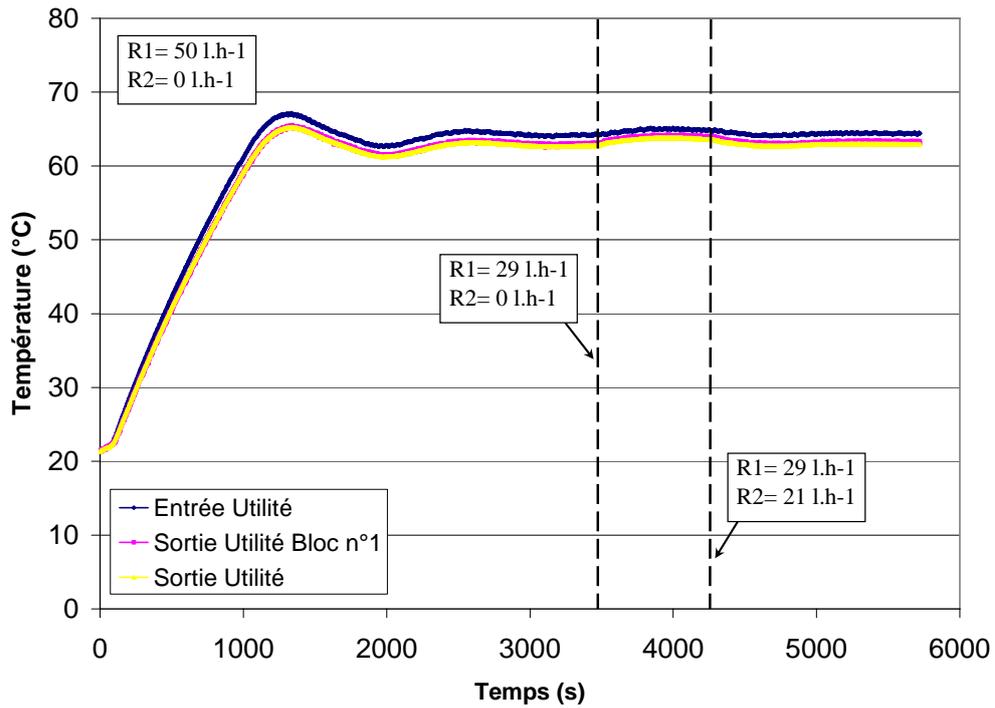


Figure 3.21. Acquisition de la température côté utilité : expérience en eau {50 L.h⁻¹ ; 65 °C}

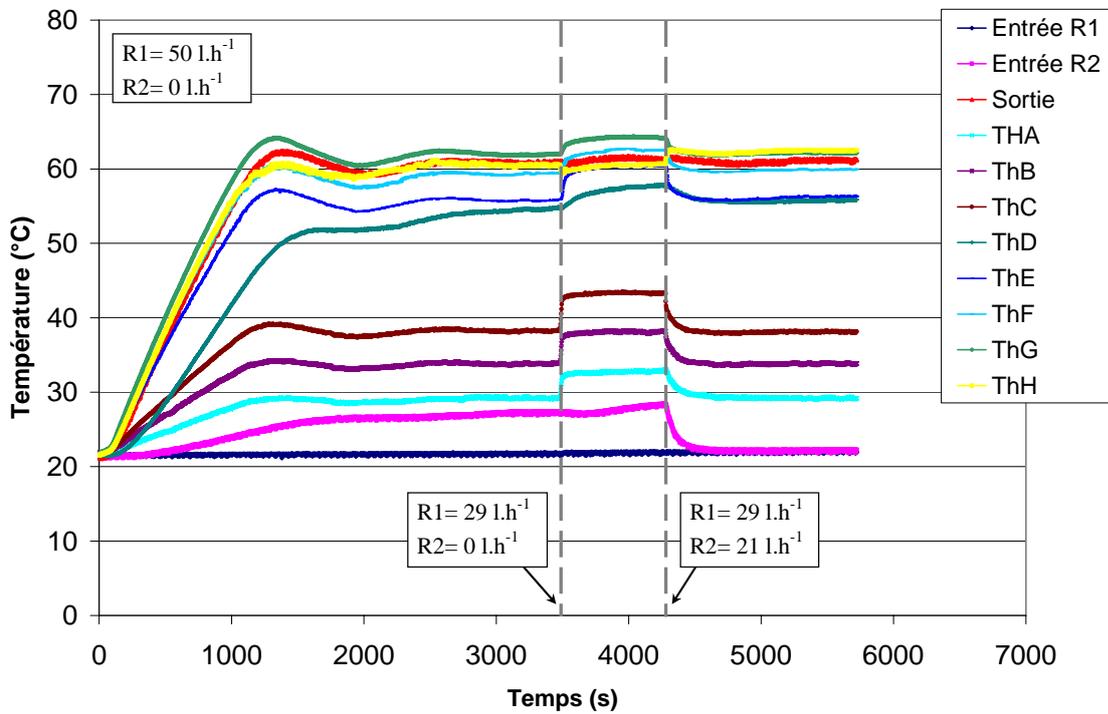


Figure 3.22. Acquisition de la température côté procédé : expérience en eau {50 L.h⁻¹ ; 65 °C}

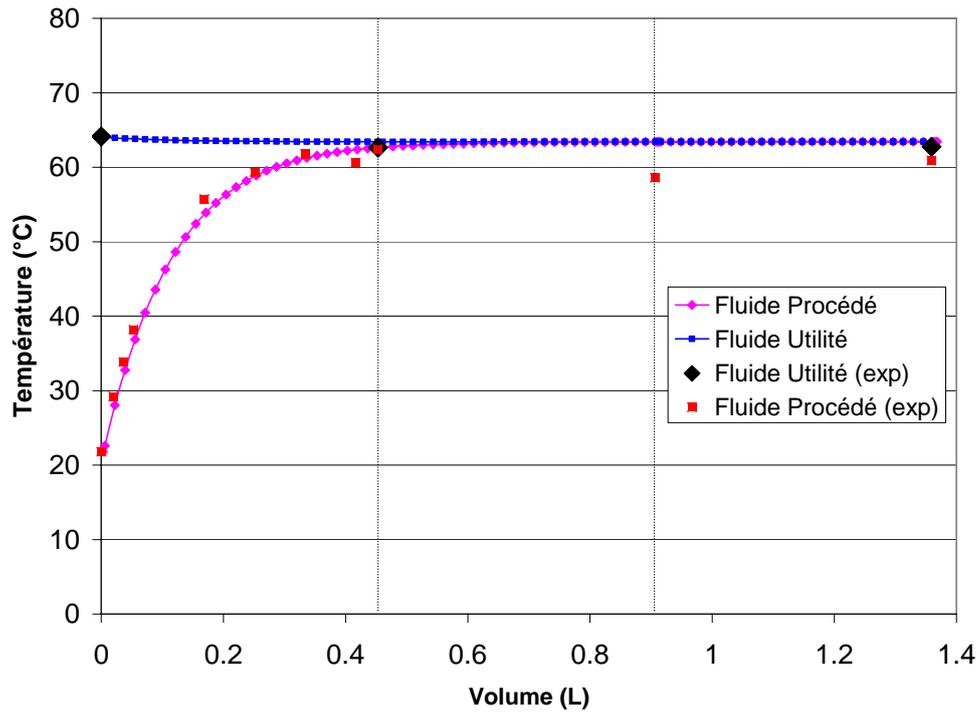


Figure 3.23. Expérience en eau. Etape 1 : montée en température à 50 L.h^{-1} . Temps d'expérience = 3000s

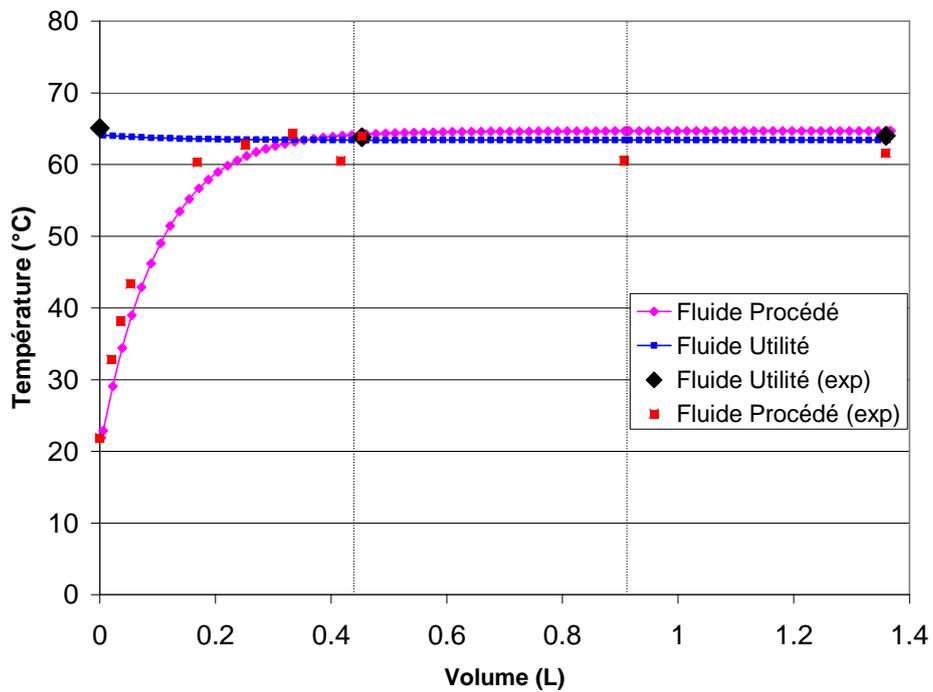


Figure 3.24. Expérience en eau. Etape 2 : débit d'eau à 29 L.h^{-1} . Temps d'expérience = 4000s

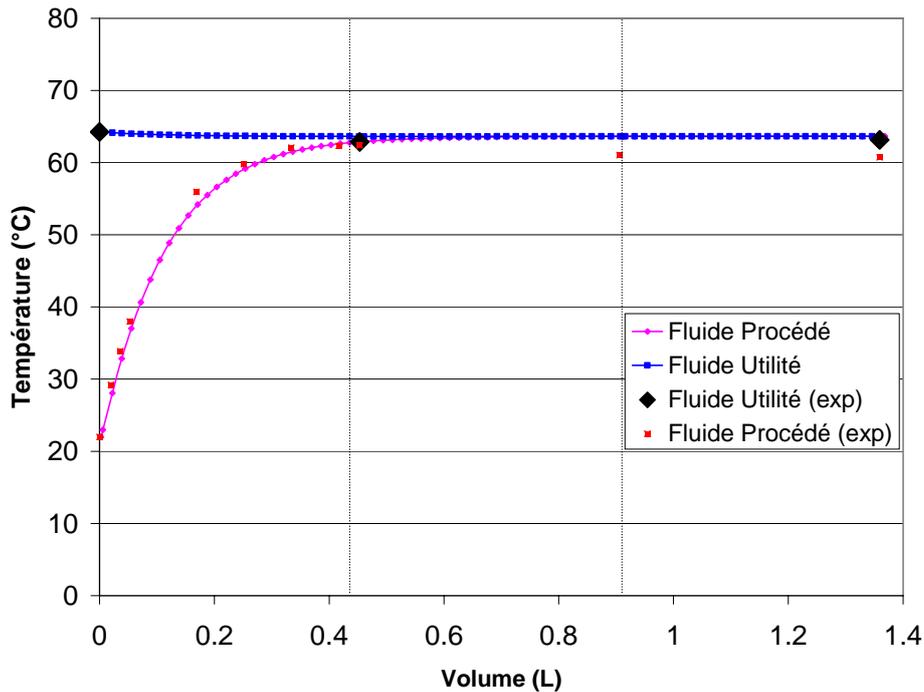


Figure 3.25. Expérience en eau. Etape 3 : débit d'eau à 50 L.h⁻¹. Temps d'expérience = 5000s

Les points expérimentaux obtenus pour le fluide utilité viennent confirmer une température constante tout le long du réacteur.

Par contre, côté utilité, on observe certains points expérimentaux ne correspondant pas aux courbes de simulation. Le thermocouple G (cf Figures 3.23 et 3.24), ainsi que la température de sortie du second bloc et la température de sortie du réacteur du fluide procédé sont plus basses que la température attendue par simulation. Ces résultats semblent erronés : en effet, il est peu probable que la température du fluide procédé soit inférieure à celle de l'utilité à partir de la fin du premier bloc.

Malgré ce décalage, les résultats mettent en évidence une bonne concordance entre simulation et expérience et permettent de valider le modèle thermique (description thermique du réacteur et corrélations associées) du simulateur. Ceci permet de conforter les résultats de simulations obtenues dans le cas de l'estérification (cf. 3.6.2).

3.7.2 ESTIMATION DU COEFFICIENT D'ÉCHANGE THERMIQUE

Les résultats obtenus précédemment permettent de faire une première estimation du coefficient d'échange thermique de l'OPR afin de pouvoir être en mesure de comparer les performances de l'appareil avec celles d'un réacteur classique. Pour cela, on définit la puissance thermique échangée côté procédé et utilité :

Puissance thermique échangée « côté » utilité (en W)

$$Qu = dm_u \cdot Cp_u \cdot \Delta T_u \quad (3.4)$$

Puissance thermique échangée « côté » procédé (en W)

$$Q_p = dm_p \cdot C_{p_p} \cdot \Delta T_p \quad (3.5)$$

D'autre part, l'aire d'échange globale a été évaluée à :

$$A = 0,36 \text{ m}^2 \quad (3.6)$$

Le coefficient global d'échange est défini par la relation :

$$h = \frac{Q_p}{A \cdot \Delta T_{ml}} \quad (3.7)$$

Où ΔT_{ml} est la différence de température logarithmique.

Dans le cas des expériences en eau, la chauffe est terminée dès la fin du premier bloc, on calcule alors le coefficient d'échange apparent. L'application numérique conduit au résultat suivant :

$$h_{ap} = 2018 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ce calcul permet de mettre en avant les capacités accrues de l'OPR en comparaison à un réacteur discontinu classique dans lequel le coefficient de transfert thermique est généralement de l'ordre de $300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

3.8 MISE EN OEUVRE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL

La mise en oeuvre expérimentale de la réaction étudiée dans l'OPR est l'aboutissement du travail décrit dans ce chapitre. C'est l'occasion de vérifier que tous les outils mis en place sont opérationnels et fonctionnent Correctement

Les résultats de deux expériences sont présentés ci-dessous. Suivant les conclusions de la partie 3.6, elles ont été réalisées à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ et pour une concentration de catalyseur de 0,8 %. Les deux débits opératoires autorisant un écoulement piston ont été testés (cf. Tableau 3.16).

Tableau 3.16. Conditions opératoires des expériences n°1 et n°2 pour la mise en oeuvre de la réaction d'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol

	fluide utilité		anhydride propionique		2-butanol/acide sulfurique		
	Débit ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	T ($^\circ\text{C}$)	Débit ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	T ($^\circ\text{C}$)	Débit ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	T ($^\circ\text{C}$)	Concentration H_2SO_4 (%)
Expérience n°1 ($50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$)	3	70	30,3	20	10,4	20	0,4
Expérience n°2 ($25 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$)	3	70	29,2	20	20,8	20	0,8

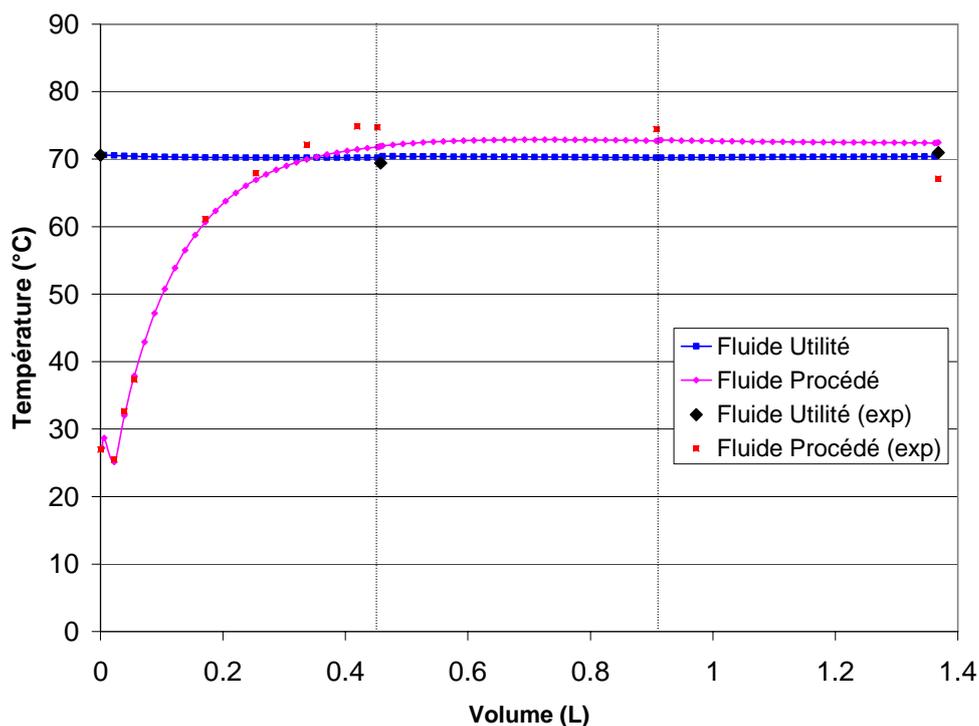


Figure 3.26. Profils de température dans l'OPR pour la réaction d'estérification : Expérience n°1 {50 L.h⁻¹ ; 70 °C ; 0,4 %}

Les étapes suivies lors de la mise en oeuvre de la réaction correspondent à celles identifiées par le protocole expérimental et utilisées pour les expériences en eau. Après atteinte du régime permanent, les profils de température dans l'appareil sont tracés sur la Figure 3.26.

Une particularité apparaît sur ces courbes : on observe une diminution de la température à l'injection du second réactif. Ce comportement est dû à l'effet endothermique du mélange des deux réactifs mis en évidence dans le Chapitre 2. Cette contribution a été intégrée dans les équations du modèle à partir de la valeur expérimentale obtenue en calorimètre isotherme C80 (cf. 2.3.3.2).

On remarque une bonne concordance entre les profils obtenus expérimentalement et par simulation dans le cas de la première expérience. Qu'il s'agisse de l'effet endothermique ou la montée en température, le simulateur permet de rendre compte du comportement réel de l'OPR dans ces conditions.

Par contre, la deuxième simulation ne traduit pas la montée en température observée côté procédé atteignant 80°C. Ces imprécisions sont certainement dues à l'efficacité moindre de l'écoulement, vérifiée expérimentalement mais non prise en compte dans le modèle de simulation.

Ainsi ces résultats nous permettent de valider le simulateur dans les conditions opératoires n°1 mais ne permettent pas d'extrapoler à de plus faibles débits.

Enfin, la mise en oeuvre expérimentale a permis de vérifier la fiabilité des outils précédemment décrits.

3.9 MISE EN OEUVRE DE LA REACTION D'OXYDATION DU THIOSULFATE DE SODIUM

En complément des résultats obtenus avec la réaction d'estérification, une autre réaction est mise en oeuvre dans l'OPR afin de valider d'une part l'utilisation du procédé et d'autre part le modèle de simulation. La réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium a été choisie pour son caractère complémentaire vis-à-vis de la réaction d'estérification de l'anhydride propionique : elle est beaucoup plus exothermique ($\Delta Hr = -1,5.10^5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et beaucoup plus rapide. Dans ce cas, les conditions opératoires doivent être sensiblement différentes : en particulier, la température du fluide caloporteur doit être basse afin de refroidir constamment le milieu réactionnel et évacuer la chaleur dégagée par la réaction. Le Tableau 3.17 donne les conditions opératoires précises de la réaction. Les réactifs étant préalablement dilués dans l'eau, le tableau précise également les pourcentages massiques initiaux dans les deux bacs de stockage.

Tableau 3.17. Conditions opératoires de la réaction d'oxydation du thiosulfate mise en oeuvre dans l'OPR

fluide utilité		thiosulfate de sodium			peroxyde d'hydrogène		
Débit (m ³ .h ⁻¹)	T (°C)	Débit (m ³ .h ⁻¹)	T (°C)	Composition (% m.)	Débit (m ³ .h ⁻¹)	T (°C)	Composition (% m.)
1,8	13,3	39,4	20	12.3	10,4	20	21.8

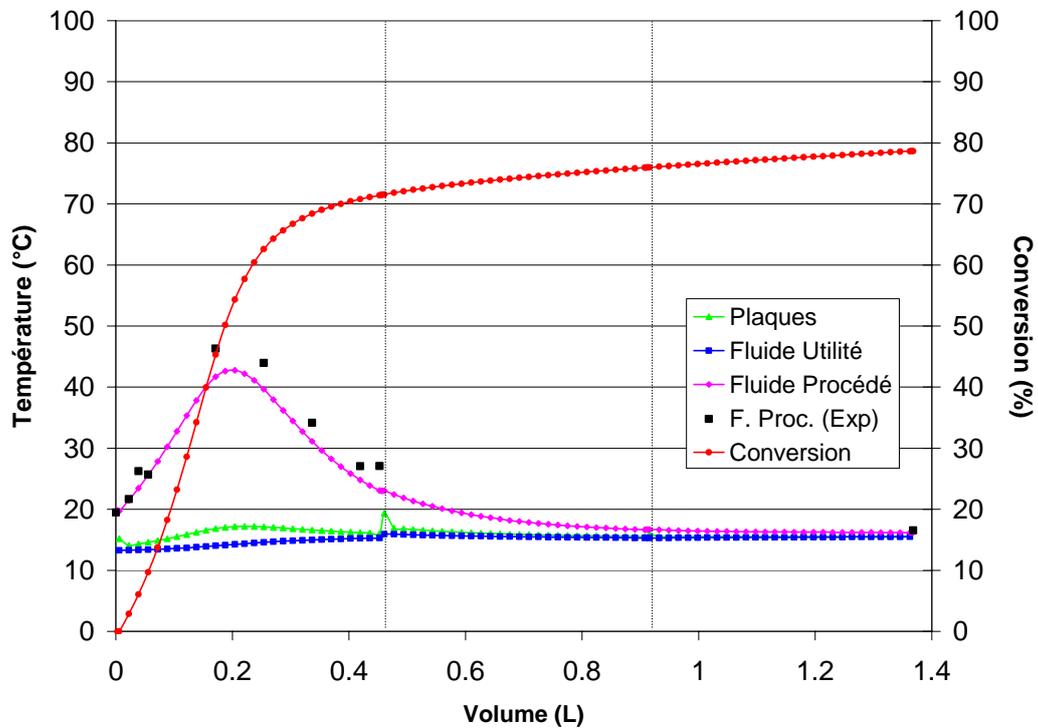


Figure 3.27. Mise en œuvre de la réaction d'oxydation du thiosulfate dans l'OPR

Il est intéressant de constater la stabilisation de la température du milieu réactionnel après le premier bloc. D'autre part, bien que la réaction soit rapide, le taux de conversion en sortie n'est pas total. Ceci est dû à la forte capacité de refroidissement du réacteur utilisé dans cette expérience. Ceci permet de valider le programme sur une autre cinétique de réaction, les points expérimentaux et de simulation étant en bonne concordance.

3.10 CONCLUSION

Ce chapitre a permis de proposer et de formaliser un certain nombre d'étapes à suivre pour la mise en oeuvre d'une réaction dans un réacteur intensifié continu, partant du principe que le système réactionnel est connu mais que l'appareil fait l'objet d'une première utilisation. Dans ce cas de figure, la première étape est de maîtriser l'ensemble des caractéristiques technologiques de l'appareil. Ayant complété l'ensemble de ces informations, un dispositif expérimental peut être adapté à la nouvelle technologie étudiée. Ce n'est qu'une fois le dispositif expérimental mis en place que l'on peut mettre au point un protocole expérimental prenant en compte à la fois les contraintes de l'appareil et du dispositif, mais également celles de la réaction d'étude. Avant le passage à la phase expérimentale, une analyse des risques et l'utilisation d'un outil de simulation permet de vérifier que la conduite de la réaction sera sécurisée. Enfin, des expériences en eau viennent clôturer ce schéma de travail.

Dans le cas de l'estérification de l'anhydride propionique, nous avons pu conclure qu'il était possible de la mettre en oeuvre dans l'OPR et que le comportement du réacteur pouvait être reproduit par le simulateur pour un débit opératoire de $50 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

Cette première partie de la méthodologie concernait la conduite en sécurité spécifiquement orientée vers un fonctionnement normal de l'appareil. Des outils doivent être désormais développés pour pouvoir étudier le comportement de l'OPR en mode dégradé.

EVALUATION DU CARACTERE INTRINSEQUEMENT PLUS SÛR DE L'OPR

Les chapitres précédents proposent différentes étapes à suivre lors de la transposition d'une réaction exothermique d'un réacteur batch à un réacteur continu intensifié. Les derniers résultats obtenus démontrent qu'il est possible de mettre en oeuvre une synthèse chimique dans un « réacteur/échangeur » de type OPR et que le comportement dynamique d'un tel appareil peut être anticipé grâce à un programme de simulation spécifique, en précisant les conditions opératoires et les caractéristiques de la réaction mise en oeuvre.

Toutefois, à ce stade de l'étude, certaines questions primordiales restent en suspens : il est certes possible de connaître le fonctionnement normal du « réacteur/échangeur », mais qu'advierait-il en cas de dérive du procédé ? L'inertie thermique du réacteur réussirait-elle à dissiper l'énergie dégagée par la réaction ? Si oui, en quelles proportions ? Quel serait alors le temps d'action avant d'observer un emballement thermique dans l'appareil ?

Pour tenter de répondre à ces questions, il est dans un premier temps utile de lister les dérives d'un tel dispositif. Les conclusions antérieures de l'analyse HAZOP ont déjà mis en lumière des scénarios à risque. Parmi eux, il ressort trois cas de dysfonctionnement pour lesquels les éventuelles conséquences n'ont pas été clairement identifiées :

- L'arrêt de circulation du fluide utilité,
- L'arrêt de circulation du fluide procédé,
- L'arrêt simultané de circulation des deux fluides utilité et procédé.

En termes de probabilité, le troisième cas de figure a moins de chance de se produire que les deux autres. Cependant, c'est celui qui offre le plus de similitudes avec les dérives observées dans les procédés batch : une panne générale de l'installation peut conduire dans les deux cas à un arrêt de circulation du fluide caloporteur et une stagnation du milieu réactionnel. Mais alors qu'en réacteur batch, on bascule en mode adiabatique, la constitution de l'OPR permet d'envisager un comportement plus sûr : l'inertie thermique du « réacteur/échangeur » étant beaucoup plus importante, elle intervient probablement en faveur d'une dissipation d'énergie dans les différentes plaques constitutives. Afin de vérifier cette hypothèse, il convient donc de quantifier l'influence de l'inertie thermique sur l'échauffement du fluide procédé.

Une approche analytique, décrite dans la première partie de ce chapitre, consiste à modéliser la ligne réactionnelle par une succession de bacs parfaitement agités et à appliquer à chacun d'entre eux les principes d'évaluation du risque d'emballement thermique. Cette méthodologie renseigne sur l'élévation de température du milieu réactionnel. Les calculs sont tout d'abord effectués en considérant le réacteur en mode adiabatique puis en intégrant une à une les différentes plaques et leurs masses associées.

Cependant, l'évacuation de la chaleur libérée par la réaction ne dépend pas seulement de la structure du réacteur. Elle est également tributaire des modes de transfert thermique qui interviennent aux parois et à l'intérieur des différents éléments constitutifs de l'appareil. Or, pour les trois scénarios évoqués ci-dessus, l'arrêt de circulation du fluide utilité et/ou procédé provoque une modification de la nature et de la dynamique des flux de chaleur. En particulier, le calcul des coefficients d'échange thermique basé sur les corrélations établies en convection forcée n'est plus valable.

Pour aborder cette problématique, la deuxième partie propose d'exploiter les ressources offertes par le simulateur. En effet, sous réserve de quelques modifications du programme, il est possible d'intégrer les effets de l'inertie et de tester plusieurs modes de transmission de l'énergie. Les résultats des simulations rendent alors compte du comportement dynamique de l'OPR pour plusieurs cas de dérive.

Enfin, la dernière partie est consacrée à l'analyse d'un cas concret : une panne du fluide caloporteur est déclenchée au cours de la mise en œuvre de la réaction d'oxydation du thiosulfate. La comparaison des résultats expérimentaux et de simulation montre qu'il est possible de reproduire le comportement de l'OPR après dérive par ajustement du coefficient de transfert thermique côté utilité.

4.1 INERTIE THERMIQUE ET ELEVATION DE TEMPERATURE ADIABATIQUE DANS L'OPR

Suite à une défaillance du système de refroidissement du milieu réactionnel dans un réacteur fermé, l'augmentation de température de la charge réactionnelle est représentée sous la forme d'un diagramme construit à partir de trois paramètres majeurs qui permettent d'apprécier la criticité des scénarios envisagés : l'accroissement de température adiabatique (ΔT_{ad}), la température maximale de la réaction de synthèse ($MTSR$) et le temps d'accès à la vitesse maximale de la réaction en régime adiabatique (TMR_{ad}) (Stoessel, 1993).

L'objectif est de s'inspirer de ce modèle pour décrire l'état du « réacteur/échangeur » OPR après une dérive de fonctionnement. Pour cela, on se place tout au long de cette partie, dans le cas d'un arrêt complet de circulation des fluides au sein du réacteur.

Néanmoins, cette transposition de la méthodologie n'est possible que pour une modélisation adaptée du milieu réactionnel. Cette modélisation nécessite la prise en compte de l'environnement thermique complexe du réacteur qui s'appuie sur une connaissance précise des caractéristiques géométriques et technologiques de l'appareil.

4.1.1 MODELISATION DE LA LIGNE REACTIONNELLE APRES DERIVE

La caractérisation de l'hydrodynamique, effectuée lors de la conception du logiciel de simulation, a conduit à représenter l'écoulement par une succession de 91 bacs parfaitement agités. Dans cette configuration, le comportement d'un bac est entièrement défini par rapport aux phénomènes de réaction et de transfert qui interviennent en son sein et en fonction des propriétés de ses courants d'entrée. A l'exception du bac dans lequel est injecté le second réactif, les entrées d'un bac correspondent aux sorties du bac précédent (débit, pression, température, composition).

En l'absence de débit, ces courants s'annulent et un tel modèle, construit sur des considérations hydrodynamiques et de mélange, ne prévoit plus d'échange entre les bacs (cf. Figure 4.1).

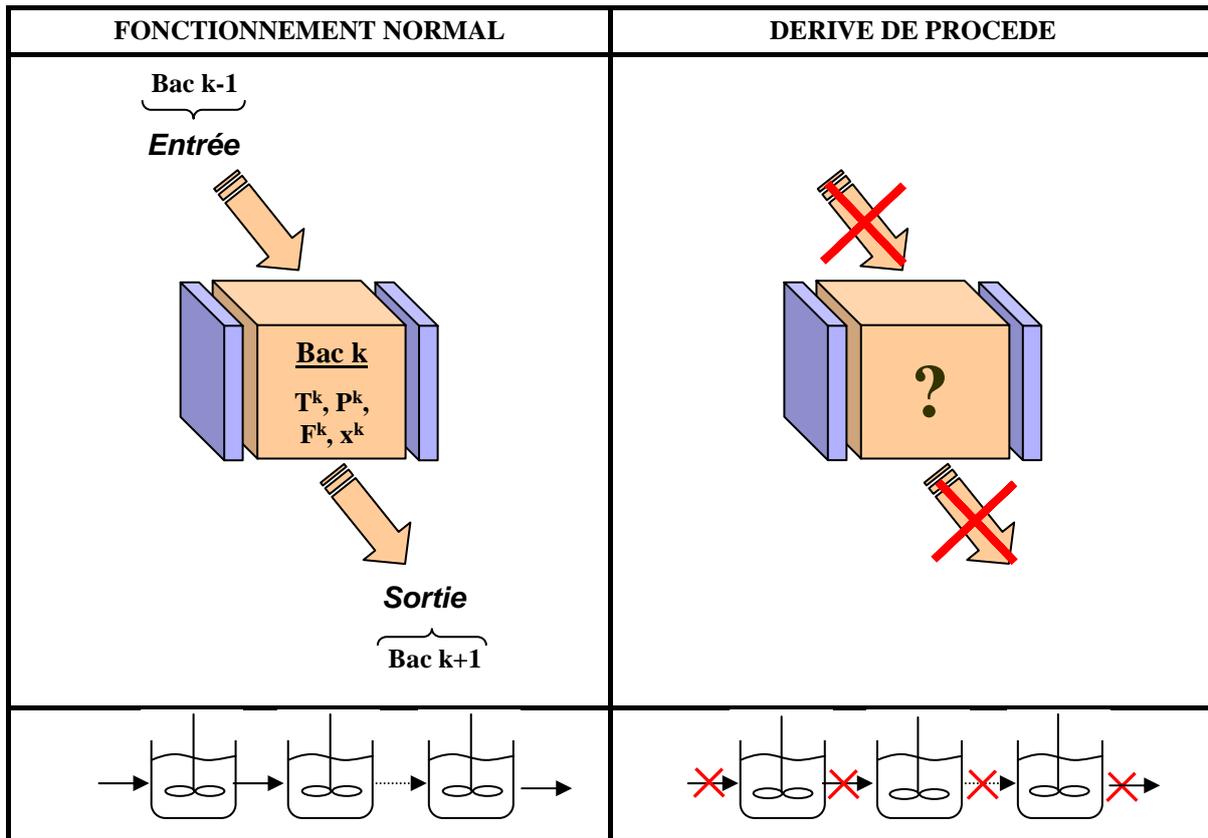


Figure 4.1. Conséquence de l'arrêt de circulation des fluides sur la modélisation de la chambre réactionnelle

Il est toutefois possible de conserver une modélisation analogue si l'on considère qu'en cas d'arrêt des fluides, chaque bac parfaitement agité est remplacé par un bac fermé dont l'évolution est indépendante de celle des autres bacs. Le volume et la localisation de ces bacs dans l'OPR restent inchangés. Ainsi, comme chaque bac de modélisation correspond à une portion réelle du fluide procédé, cela revient simplement à considérer une division spatiale du milieu réactionnel.

Cette approche a pour avantage de conserver dans les deux cas (fonctionnement normal et fonctionnement dégradé) une représentation du milieu réactionnel par 91 zones distinctes et d'envisager un traitement plus simple lors du passage entre ces deux états.

En cas de dérive, le milieu homogène contenu au sein de chaque bac est soumis aux hypothèses suivantes :

- Homogénéité des grandeurs caractéristiques (température, pression, débit, composition,...),
- Homogénéité des propriétés physiques (masse volumique, viscosité,...),
- Homogénéité des phénomènes physico-chimiques (réaction, transfert de matière,...),
- Pas de variation de volume,
- Aucun échange avec les autres bacs de réaction.

Dans ces conditions, le comportement d'un bac ne dépend plus que de deux facteurs :

- L'évolution de la réaction au sein de son volume,
- Les échanges thermiques avec la structure du réacteur.

Les échanges thermiques avec la structure du réacteur sont différents selon la localisation du bac. La Figure 4.2 rappelle l'emplacement des 91 bacs ainsi qu'une représentation simplifiée de leur environnement thermique respectif :

- Entrée du réacteur : pas d'échange possible avec le fluide utilité, l'échange thermique se fait uniquement par pertes thermiques,
- Entrée d'un bloc : l'échange thermique se fait uniquement avec les plaques de droite,
- Sortie d'un bloc : l'échange thermique se fait uniquement avec les plaques de gauche,
- Transition entre deux blocs : pas d'échange possible avec le fluide utilité, l'échange thermique se fait uniquement par pertes thermiques,
- Sortie du réacteur : pas d'échange possible avec le fluide utilité, l'échange thermique se fait uniquement par pertes thermiques,
- Intérieur d'un bloc : l'échange thermique se fait avec les plaques de gauche et de droite.

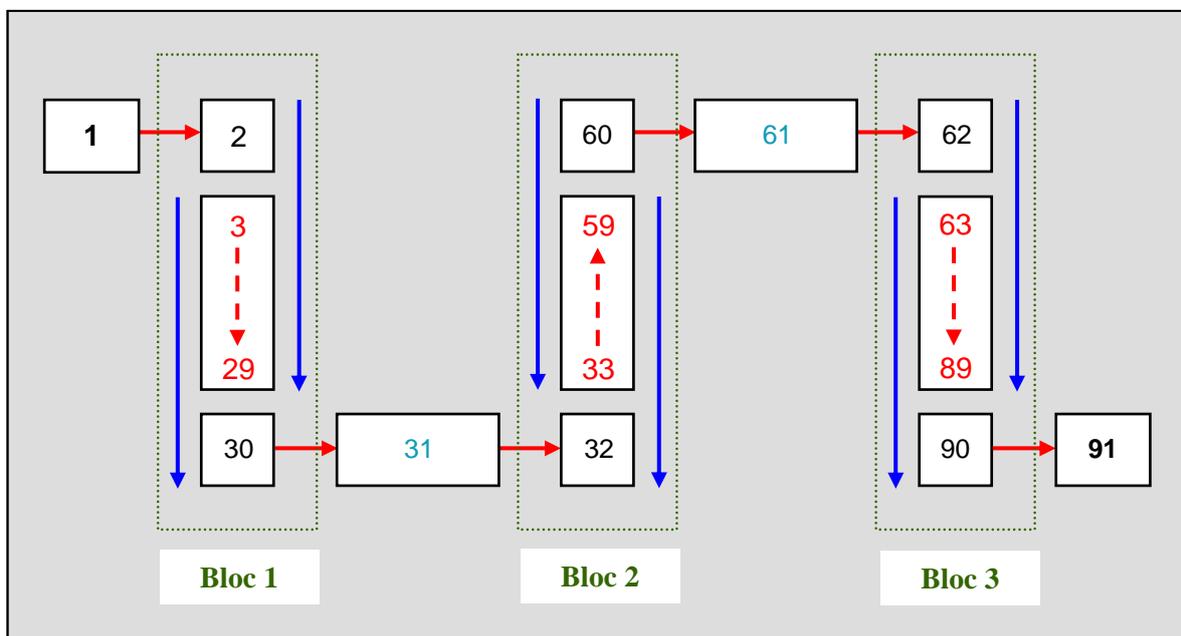


Figure 4.2. Division spatiale de la ligne réactionnelle en 91 bacs fermés et schématisation de l'environnement thermique de ces bacs selon leur position dans les trois blocs de l'OPR

Pour étudier l'inertie thermique, il faut, dans un premier temps, déterminer la masse et les propriétés des différents éléments de la structure pouvant intervenir en faveur d'une dissipation d'énergie au niveau de chaque bac. Pour cela, on considère que toutes les plaques sont elles aussi fractionnées en 91 bacs de modélisation et on impose les conditions suivantes :

- un bac situé dans la plaque de réaction est associé à un seul bac dans chacune des autres plaques,
- le transfert thermique ne peut se faire qu'entre les bacs portant le même numéro,
- pas d'échange possible entre les bacs d'une même plaque,
- le transfert thermique ne peut se faire que transversalement aux bacs.

La Figure 4.3 illustre ces hypothèses pour les bacs situés à l'intérieur d'un bloc.

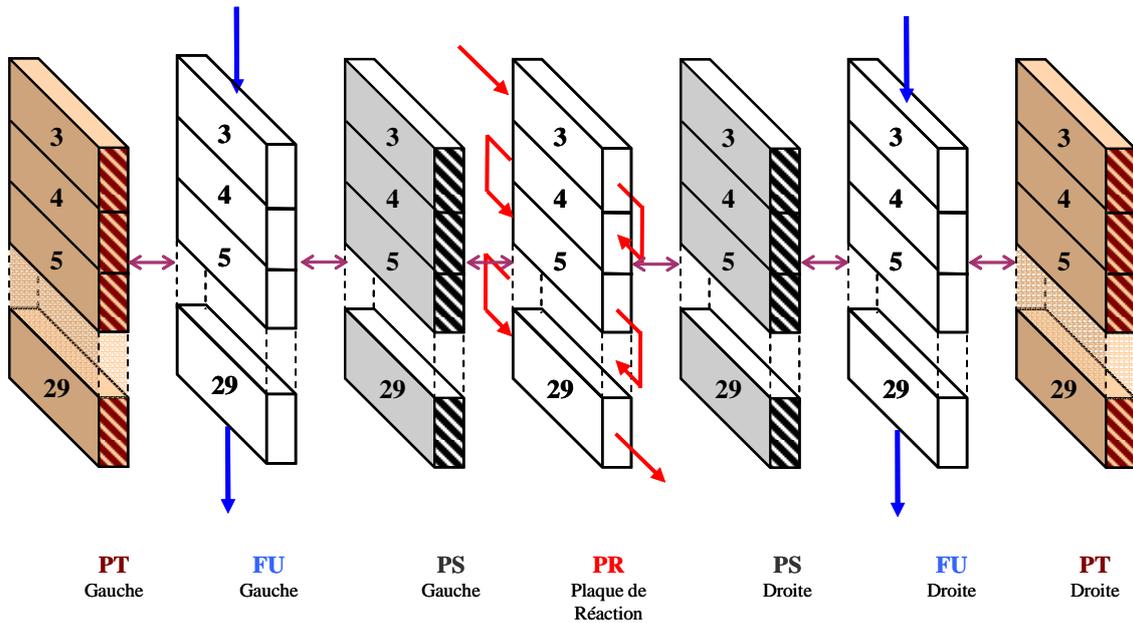


Figure 4.3. Modélisation de la structure interne et des transferts thermiques à l'intérieur d'un bloc de l'OPR
 PT : plaque de transition ; FU : zone d'écoulement du fluide utilité ; PS : plaque sandwich

4.1.2 ENVIRONNEMENT THERMIQUE DU MILIEU REACTIONNEL

La modélisation décrite ci-dessus a permis d'associer à chaque bac de réaction un environnement thermique propre. L'objectif suivant est de délimiter précisément la géométrie de ces environnements pour en estimer la masse. Comme explicité précédemment (cf. Figure 4.2), la nature de ces environnements diffère selon la position des bacs dans le réacteur :

- Intérieur d'un bloc,
- Entrée, sortie et transition du réacteur,
- Entrée et sortie des plaques de réaction.

Or, les bacs localisés à l'intérieur des blocs représentent 98 % de la masse réactionnelle. On s'intéressera donc préférentiellement à ces bacs dans toute la suite de l'étude. Le traitement des autres bacs ainsi que le détail des calculs de masse, est disponible en Annexe 6.

4.1.2.1 Environnement thermique des bacs de réaction situés à l'intérieur d'un bloc

Comme l'illustre la Figure 4.3, l'énergie dégagée par la réaction au niveau de chacun des bacs situé à l'intérieur d'un bloc est susceptible d'être évacuée successivement au travers des plaques sandwich, du fluide utilité et des plaques de transition situées de part et d'autre du milieu réactionnel. Il est également possible d'envisager qu'une partie de cette énergie soit dissipée par la plaque de réaction elle-même. Ainsi, l'environnement thermique de ces bacs est constitué par :

- Le PEEK, matériau de fabrication des plaques de réaction,
- L'acier inoxydable des plaques sandwich,
- La zone où est contenu le fluide caloporteur,
- L'acier inoxydable des plaques de transition.

D'après la modélisation adoptée, l'échange de chaleur entre un bac et son environnement thermique ne peut se faire qu'au travers de volumes délimités. Le volume des différentes plaques associé à un bac est obtenu en multipliant l'aire d'échange d'une rangée d'inserts (cf. Figure 4.4) par l'épaisseur respective des plaques (cf. Tableau 4.1).

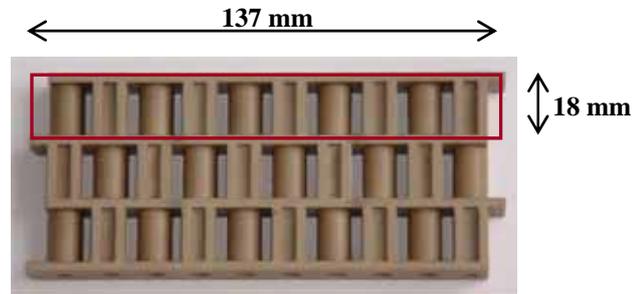


Figure 4.4. Aire d'échange d'une rangée d'insert

Tableau 4.1. Epaisseurs des différentes plaques constitutives de la structure de l'OPR

PT	FU	PS	PR
13,1 mm	3,3 mm	0,6 mm	25 mm

Le volume de PEEK à considérer pour un bac est celui occupé par une rangée d'inserts.

4.1.2.2 Evaluation des masses

Le paragraphe précédent a permis de visualiser précisément les zones dans lesquelles pouvait avoir lieu le transfert thermique entre le milieu réactionnel et son environnement. Avant de pouvoir évaluer l'inertie thermique du réacteur, il est nécessaire d'explicitier la nature, les propriétés thermodynamiques et les masses de chacune de ces zones. Selon où elles sont placées dans le réacteur et compte tenu des matériaux de fabrication, celles-ci auront les caractéristiques du PEEK, de l'acier inoxydable ou du fluide caloporteur. Le Tableau 4.2 consigne l'ensemble de ces données. On est alors en mesure d'estimer la masse de chacune des plaques, relative à un bac (cf. Tableau 4.3). On calcule également le pourcentage relatif des mCp des différents éléments par rapport à celui du procédé.

Tableau 4.2. Propriétés thermodynamiques des éléments de la structure de l'OPR

	ρ (kg.m^{-3})	C_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	μ (Pa.s)
PEEK	1400	340	0,3	---
Acier Inoxydable	7900	500	16	---
Fluide Utilité (20 °C)	1097	2710	0,33	0,016

Tableau 4.3. Masses associées à un bac de réaction dans l'OPR

BACS		PROCEDE		ENVIRONNEMENT THERMIQUE							
		PR		PEEK		PS		FU		PT	
		m (g)	$m \cdot Cp$ (J.K ⁻¹)	m (g)	$m \cdot Cp$ (J.K ⁻¹)	m (g)	$m \cdot Cp$ (J.K ⁻¹)	M (g)	$m \cdot Cp$ (J.K ⁻¹)	m (g)	$m \cdot Cp$ (J.K ⁻¹)
Une Rangée d'Inserts		14,44	28,88	24,18	8,22	11,69	5,85	8,14	22	255	127
	% / procédé				28 %		20 %		76 %		440 %

Les résultats donnent la répartition précise des masses d'après les limites géométriques fixées par la modélisation. On note que le produit mCp est beaucoup plus important au niveau du fluide utilité, dont la capacité calorifique est élevée et au niveau des plaques de transition, dont l'épaisseur est beaucoup plus grande que celles des autres plaques. Ces résultats indiquent que ces deux éléments pourraient agir efficacement en faveur d'une dissipation de l'énergie. Toutefois, avant d'atteindre le fluide utilité et les plaques de transition, le flux thermique devra préalablement traverser les plaques sandwich. Ces dernières affichant une très faible épaisseur, on peut supposer qu'elles ne constitueront pas une résistance importante au transfert. On constate d'autre part une masse relativement importante du PEEK, qui constitue le lieu même où s'écoule le fluide procédé.

Pour établir une comparaison avec un réacteur discontinu industriel, nous allons considérer le cas d'un appareil ayant les caractéristiques suivantes :

- Un volume total V_r de 15 m³,
- Une surface d'échange S de 20 m²,
- Une épaisseur de paroi en acier de 5 cm.

Si l'on considère en première approche que le fluide contenu dans le réacteur possède les propriétés thermodynamiques de l'eau, le calcul donne les valeurs suivantes :

Tableau 4.4. Masses associées du fluide réactionnel et du réacteur pour un procédé discontinu

PROCEDE		REACTEUR BATCH	
m (kg)	$m \cdot Cp$ (kJ.K ⁻¹)	m (g)	$m \cdot Cp$ (J.K ⁻¹)
15000	62700	7900	3950
			6 %

Ainsi, on peut estimer que dans le cas du réacteur discontinu, le mCp e la structure ne représente que 6 % du mCp de la masse réactionnelle. Ce rapport est beaucoup plus élevé dans le cas de l'OPR (cf. Tableau 4.3). Cette inertie thermique va donc jouer en faveur d'une forte dissipation de l'énergie dégagée par le milieu réactionnel.

4.1.3 CALCUL DES ACCROISSEMENTS DE TEMPERATURE EN CAS DE DERIVE

La modélisation adoptée consiste en une subdivision du volume réactionnel en 91 zones distinctes correspondant chacune à un volume réel. En fonctionnement normal, chacune de ces zones est représentée par un bac parfaitement agité. Après l'établissement d'un régime permanent, l'état de ces bacs n'évolue plus : le calcul numérique des paramètres opératoires au niveau des 91 bacs donne les profils de température et de conversion le long de l'appareil. Que se passe-t-il alors dans le cas de l'arrêt de l'utilité et de l'alimentation en réactifs ? La modélisation prévoit qu'en cas d'arrêt des fluides, les bacs se retrouvent isolés les uns des autres et qu'aucun échange ne peut s'effectuer entre eux. Ainsi, on passe d'une succession de bacs parfaitement agités à une succession de bacs parfaitement agités fermés dans lesquels ne peuvent prendre place que des phénomènes de réaction et de transfert thermique avec leur environnement respectifs. Chaque bac va donc être soumis à une élévation de température. Cette situation est similaire au cas d'un réacteur batch dont le fluide caloporteur a cessé de circuler dans la double enveloppe. Ainsi, pour estimer l'élévation de température, on décide d'appliquer les principes du scénario d'emballlement thermique à chaque bac.

Cette méthode n'est cependant pas totalement adaptée au cas d'un « réacteur/échangeur ». En effet, cette méthodologie part de l'hypothèse qu'en cas de défaillance du système de refroidissement, le milieu réactionnel se retrouve en mode adiabatique. Dans le cas de l'OPR et comme explicité précédemment, il est possible d'envisager qu'une partie de la masse du réacteur intervienne dans l'évacuation de la chaleur dégagée par la réaction. C'est pourquoi, après avoir estimé l'élévation de température en mode adiabatique, on corrige cette valeur en incluant les différentes masses de l'OPR.

4.1.3.1 Elévation de température adiabatique

Chaque bac est ici considéré comme un réacteur fermé en mode adiabatique : la totalité de la chaleur dégagée est accumulée au sein de la masse réactionnelle. On note pour chaque bac k : X^k , la conversion molaire, T_0^k la température du bac en régime permanent et avant dérive, ΔHr l'enthalpie de la réaction et Cp_r^k la capacité calorifique de la solution. L'accroissement de température adiabatique subi par un bac k est calculé à partir de l'expression suivante :

$$\Delta T_{ad}^k = \frac{-\Delta Hr(T) \cdot (1 - X^k)}{Cp_r^k} \quad (4.1)$$

Dans le cas où tous les réactifs, initialement en quantité stoechiométrique, ont réagi, on obtient l'expression finale :

$$\Delta T_{ad}^k = (MTSR_1^k - T_0^k) = \frac{-\Delta Hr(T) \cdot N_{2but_0}^k}{\sum N_{i_0}^k \cdot Cp_i^k} \quad (4.2)$$

Avec :

- $N_{2but_0}^k$: Nombre de moles de 2-butanol à l'instant de la dérive au niveau du bac k ,
- $N_{i_0}^k$: Quantité de matière du composé i à l'instant de la dérive au niveau du bac k ,
- Cp_i^k : Capacité calorifique du composé i au niveau du bac k .

Pour illustrer les informations obtenues à partir de ce calcul, on se base sur les résultats de la première expérience réalisée dans l'OPR (cf. Chapitre 3, 3.8). L'état initial correspond au profil de température côté procédé après établissement du régime permanent. Le simulateur fournit en outre les données suivantes pour chacun des 91 bacs du modèle :

- Les fractions molaires de tous les composés (x_i^k),
- La quantité de matière totale (N_{tot}^k).

En faisant l'hypothèse d'un comportement adiabatique du milieu réactionnel, ces données nous permettent d'estimer l'élévation de température adiabatique au niveau de chaque bac et de tracer le profil de température final atteint en cas de dérive (cf. Figure 4.5).

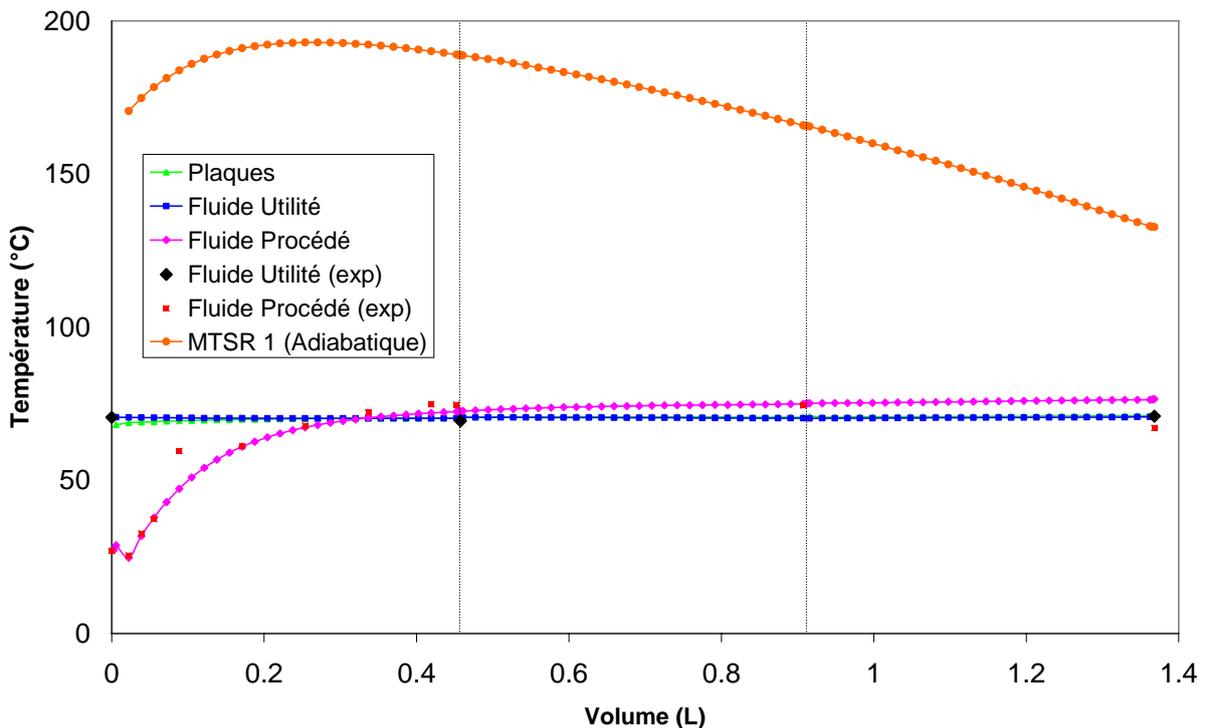


Figure 4.5. Profils de température dans l'OPR avant et après dérive. La courbe « MTSR 1 » est tracée à partir du calcul de l'élévation de température adiabatique des 91 bacs de la ligne réactionnelle

Le cas adiabatique étant le moins favorable pour l'évolution thermique du milieu réactionnel, cette courbe permet de délimiter une enveloppe maximale pour la température du fluide procédé. Dans le cas de la mise en œuvre de la réaction d'estérification à 70 °C et 0,8 % de catalyseur, on observe que la température maximale atteinte dans le réacteur est de 193 °C.

Cette étape préliminaire donne une première idée du risque thermique au sein de l'appareil. Elle permet également de soulever d'autres questions primordiales pour la caractérisation du comportement de l'OPR après dérive :

- Si l'on prend en compte la masse du réacteur sur l'évolution thermique du milieu réactionnel, on peut affirmer que le profil de température réellement atteint est compris entre les deux limites fixées par le fonctionnement normal et le mode adiabatique, mais où se situe-t-il précisément ?
- Enfin, la température maximale atteinte permet elle d'initier une éventuelle réaction de décomposition ? Si oui, qu'elles en seraient les éventuelles conséquences ?

4.1.3.2 Prise en compte de l'inertie du « réacteur/échangeur » OPR

Nous allons calculer les profils d'élévation de température selon les différentes hypothèses suivantes :

- L'énergie est dissipée dans les éléments en PEEK (hypothèse n°2),
- L'énergie est dissipée dans les plaques sandwichs en acier inoxydable (hypothèse n°3),
- L'énergie est dissipée à la fois dans les éléments en PEEK et dans les plaques sandwich en acier inoxydable (hypothèse n°4),
- L'énergie est dissipée dans la masse totale du réacteur (hypothèse n°5).

Le choix des éléments en PEEK et des plaques sandwich (PS) provient du fait que ce sont les éléments en contact direct avec le fluide procédé.

On peut établir les quatre expressions suivantes pour le calcul de l'élévation de température :

$$\Delta T_2^k = MTSR_2 - T_0^k = \frac{-\Delta Hr(T) \cdot N_{2but_0}^k}{\Sigma N_i^k \cdot Cp_i + m_{PEEK}^k \cdot Cp_{PEEK}} \quad (4.3)$$

$$\Delta T_3^k = MTSR_3 - T_0^k = \frac{-\Delta Hr(T) \cdot N_{2but_0}^k}{\Sigma N_i^k \cdot Cp_i + m_{PS}^k \cdot Cp_{acier}} \quad (4.4)$$

$$\Delta T_4^k = MTSR_4 - T_0^k = \frac{-\Delta Hr(T) \cdot N_{2but_0}^k}{\Sigma N_i^k \cdot Cp_i + m_{PEEK}^k \cdot Cp_{PEEK} + m_{PS}^k \cdot Cp_{acier}} \quad (4.5)$$

$$\Delta T_5^k = MTSR_5 - T_0^k = \frac{-\Delta Hr(T) \cdot N_{2but_0}^k}{\Sigma N_i^k \cdot Cp_i + m_{PEEK}^k \cdot Cp_{PEEK} + m_{PS}^k \cdot Cp_{acier} + m_{FC}^k \cdot Cp_{FC} + m_{PT}^k \cdot Cp_{acier}} \quad (4.6)$$

Les profils obtenus pour chacune de ces hypothèses sont tracés sur la Figure 4.6.

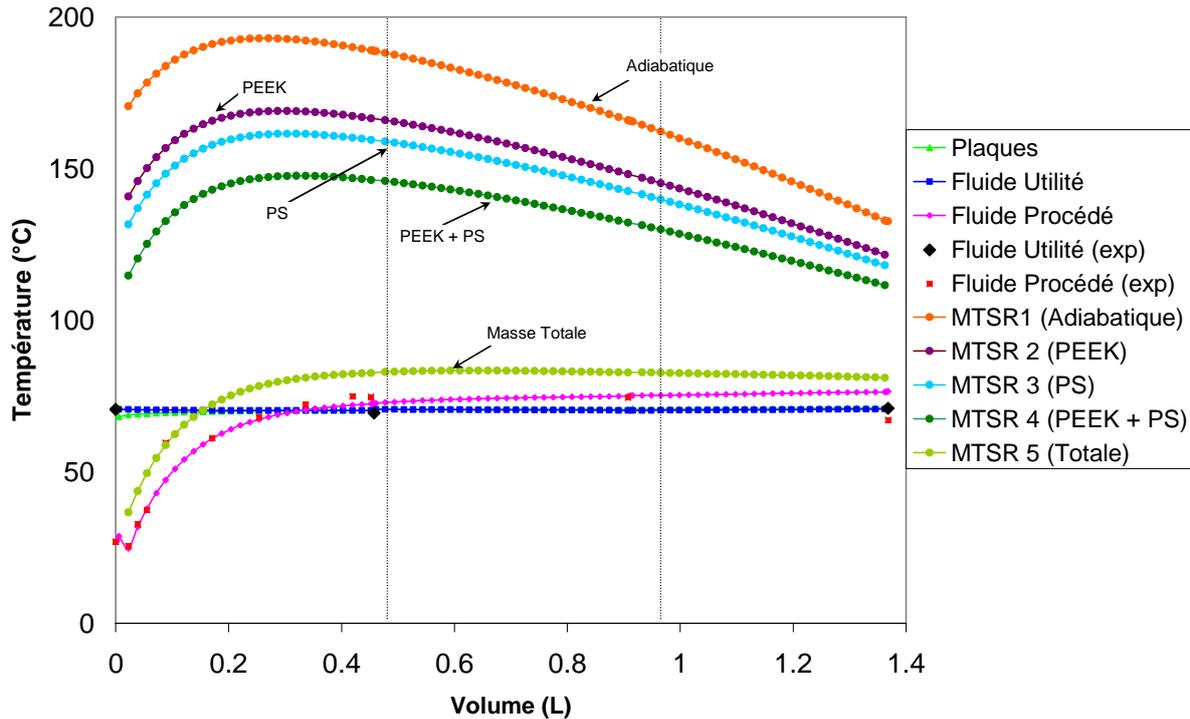


Figure 4.6. Calcul de l'élévation de température dans le fluide procédé en prenant en compte l'inertie thermique de l'OPR

La prise en compte de la masse du réacteur entraîne une diminution de la température maximale atteinte par le milieu réactionnel en cas de dérive.

Par contre, à ce stade, on ne peut pas définir quelle courbe sera réellement atteinte lors de l'évolution réelle du réacteur. Si on laisse évoluer l'appareil dans le temps, il est probable que la température finale correspondra au profil le plus bas pour lequel l'énergie dégagée par la réaction aura été dissipée dans toute la masse du réacteur (MTSR 5). Mais entre temps, par quel maximum la température va-t-elle passer ? Est-ce que ce maximum sera la courbe adiabatique ou bien l'une des autres courbes représentées sur la Figure 4.6 ? Pour apporter des éléments de réponse à ces interrogations, nous allons introduire la notion de temps caractéristique.

4.1.4 TEMPS CARACTERISTIQUES

4.1.4.1 Temps caractéristiques liés à la réaction principale

Les courbes obtenues précédemment décrivent l'influence de l'inertie thermique de l'OPR. Cependant, celles-ci rendent uniquement compte d'un état final et ne permettent pas de décrire l'évolution de ces profils au cours du temps. Quelle que soit l'hypothèse retenue, combien de temps faudra-t-il pour passer de la courbe en fonctionnement normal à la courbe décrivant l'élévation de température dans l'appareil ?

Pour répondre à cette question, nous allons utiliser le programme de simulation décrit dans le Chapitre 2. En effet, ce programme a été développé pour prédire le comportement dynamique d'un procédé discontinu. Il peut donc être utilisé pour simuler l'évolution dynamique des 91 bacs après dérive. Pour les calculs, les conditions initiales du programme correspondent aux conditions de température et de

concentration au moment de la dérive. Le temps final est atteint lorsque la conversion dans le bac est totale. D'autre part, la cinétique prise en compte dans le modèle est celle qui a été validée pour l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol.

L'évolution de la température est calculée avec l'équation suivante :

$$\frac{\partial T_r}{\partial t} = \frac{r_1 \cdot V_r \cdot \Delta H_r}{m_r \cdot Cp_r} \quad (2.15)$$

Le modèle a été initialement conçu pour prendre uniquement en compte la masse du milieu réactionnel (cf. équation (2.15)). Afin de prendre en considération les différentes hypothèses sur l'inertie thermique, on modifie successivement l'équation (2.15) en introduisant les contributions massiques des différents éléments en faisant ainsi l'hypothèse d'une diffusion instantanée dans ces différents milieux. Le modèle est donc modifié selon l'hypothèse considérée (de 2 à 5) comme suit :

$$\frac{\partial T_r}{\partial t} (2) = \frac{r_1 \cdot V_r \cdot \Delta H_r}{m_r \cdot Cp_r + m_{PEEK}^k \cdot Cp_{PEEK}} \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial T_r}{\partial t} (3) = \frac{r_1 \cdot V_r \cdot \Delta H_r}{m_r \cdot Cp_r + m_{PS}^k \cdot Cp_{acier}} \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial T_r}{\partial t} (4) = \frac{r_1 \cdot V_r \cdot \Delta H_r}{m_r \cdot Cp_r + m_{PEEK}^k \cdot Cp_{PEEK} + m_{PS}^k \cdot Cp_{acier}} \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial T_r}{\partial t} (5) = \frac{r_1 \cdot V_r \cdot \Delta H_r}{m_r \cdot Cp_r + m_{PEEK}^k \cdot Cp_{PEEK} + m_{PS}^k \cdot Cp_{acier} + m_{FC}^k \cdot Cp_{FC} + m_{PT}^k \cdot Cp} \quad (4.10)$$

La Figure 4.7 présente l'ensemble des résultats.

Pour plus de lisibilité, les minimum et maximum de chacune de ces courbes sont regroupés dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5. Temps d'accès à la température maximale de la réaction de synthèse pour chacun des scénarios envisagés pour l'inertie thermique

	t min			t max		
	Volume (L)	ΔT (°C)	(s)	Volume (L)	ΔT (°C)	(min)
ADIABATIQUE	0,97	435	18	0,02	444	936
PEEK seul	0,61	434	26	0,02	414	1140
PS seules	0,73	424	29	0,02	405	1226
PEEK + PS	0,73	412	36	0,02	388	1425
MASSE Totale	1,23	355	200	0,02	310	7063

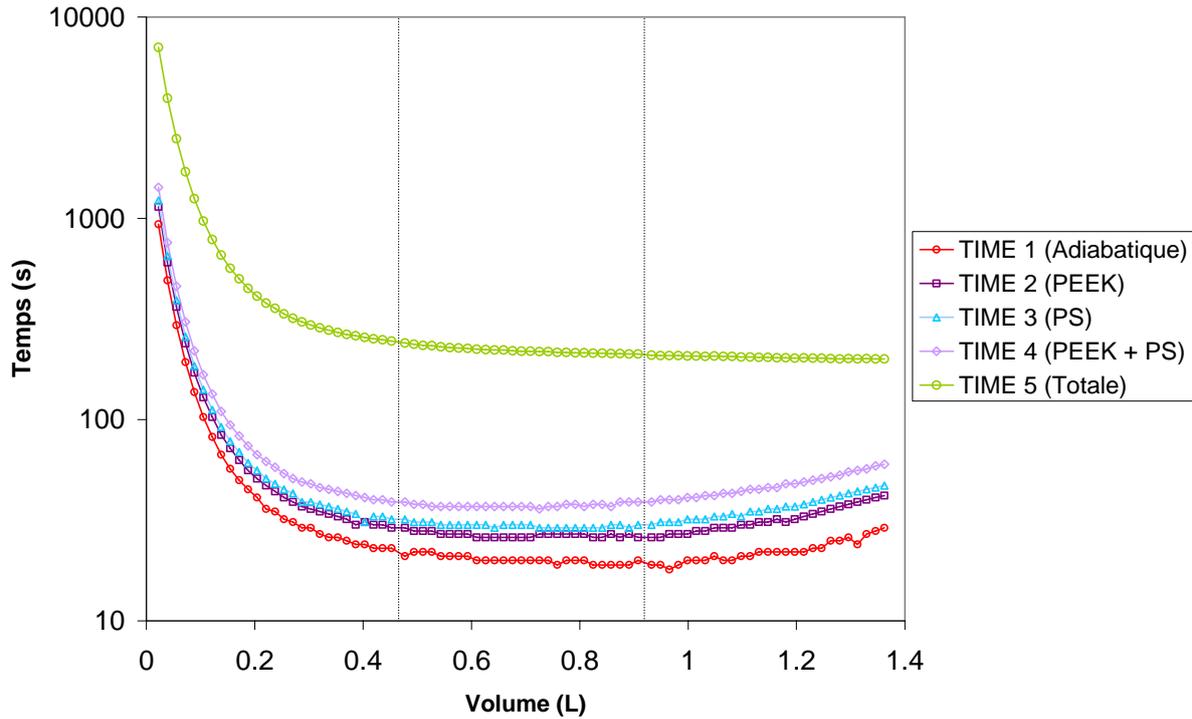


Figure 4.7. Temps nécessaire pour atteindre la température maximale de la réaction de synthèse pour différentes hypothèses sur l'inertie thermique

A l'exception du cas où la masse totale de l'OPR intervient dans l'inertie, il faut moins de 60 s pour atteindre la température maximale au niveau des bacs se situant dans les deuxième et troisième blocs. Ainsi le passage entre les deux profils (fonctionnements normal et dégradé) est quasi-instantané et ne laisse aucune marge de manœuvre avant le déclenchement éventuel d'une réaction de décomposition.

Toutefois, selon le scénario considéré, la température maximale atteinte est sensiblement différente et il est donc important d'essayer d'apporter des éléments pour discriminer le scénario le plus probable.

Pour cela, les temps obtenus pour atteindre ces différents profils vont être comparés à des temps de diffusion dans l'appareil que l'on peut estimer à partir des propriétés et des épaisseurs des matériaux mis en jeu.

4.1.4.2 Temps caractéristiques liés aux transferts thermiques dans l'appareil

En cas d'arrêt des deux fluides procédé et utilité, le mode de transmission de l'énergie thermique sera principalement la conduction au travers des différents éléments solides de la structure de l'appareil. Afin de quantifier cette diffusion en terme de temps, on fait appel à la notion de résistance au transfert.

a) Notion de résistance au transfert dans les éléments solides

On se place dans toute cette approche dans le cas d'une plaque plane infinie solide de température T_{A0} plongée à $t=0$ dans un fluide à la température T_{fi} de telle sorte que la température extérieure reste constante à T_{fi} . Du fait du transfert externe, localisé dans une couche limite délimitant l'interface solide-fluide, la température à la surface du solide est différente et notée T_{AS} (cf. Figure 4.8).

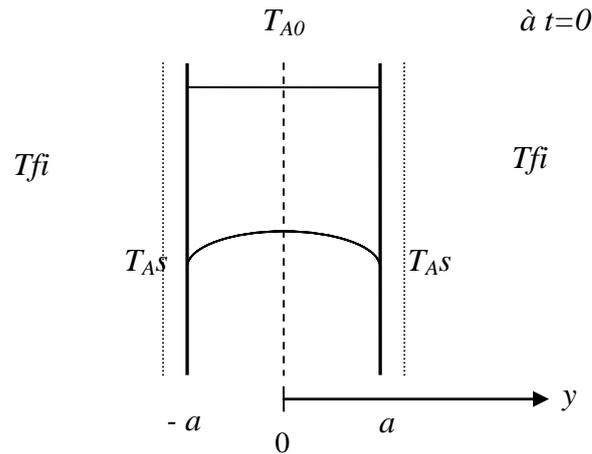


Figure 4.8. Cas d'une plaque infinie plongée dans un fluide à une température différente

Les résistances au transfert sont définies de part et d'autre de l'interface solide-fluide. Si la résistance côté solide (interne) est grande par rapport à la résistance côté fluide (externe), les transferts au sein du solide seront limitants, dans le cas contraire les transferts entre la surface du solide et le fluide ambiant (externe) seront limitants.

L'importance relative des résistances internes (R_{int} , côté solide) et externes (R_{ext} , côté fluide) est représentée par le nombre de Biot, défini pour le transfert de chaleur de la manière suivante (Peczalski, 2001) :

$$Bi = \frac{R_{int}}{R_{ext}} = \frac{h \cdot y_{ref}}{\lambda_s} \quad (4.11)$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} Bi : \text{Nombre de Biot (sans dimension)} \\ h : \text{coefficient d'échange superficiel de chaleur (W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}) \text{ [coefficient de transfert thermique dans le film laminaire adjacent à la surface de contact]} \\ y_{ref} : \text{grandeur caractéristique du corps solide qui représente la longueur du chemin de diffusion [distance entre le centre géométrique du corps solide et sa surface, égale à la moitié de l'épaisseur dans la cas d'une plaque plane, notée } a \text{ sur la Figure 4.8]} \text{ (m)} \\ \lambda_s : \text{conductivité thermique du solide (W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \end{array} \right.$$

On peut également définir le nombre de Biot par l'expression suivante :

$$Bi = \frac{R_{int}}{R_{ext}} = \frac{T_{AS} - T_{A0}}{T_{eq} - T_{AS}} \quad (4.12)$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{AS} : \text{Température à l'interface solide/liquide} \\ T_{A0} : \text{Température au niveau de la distance de référence} \\ T_{eq} : \text{température dans le solide après atteinte de l'équilibre thermodynamique avec le fluide} \end{array} \right.$$

Deux cas limites sont alors envisageables :

- Le transfert externe est limitant. Il s'agit du cas de figure où λ_s/y_{ref} est grand devant h . Dans ce cas, le nombre de Biot tend vers 0 et T_{A0} tend vers T_{AS} (potentiel uniforme).
- Le transfert interne est limitant. Il s'agit du cas de figure où h est grand devant λ_s/y_{ref} . Dans ce cas, le nombre de Biot tend vers l'infini et T_{AS} tend vers T_{eq} .

b) Notion de temps caractéristique

Afin de connaître l'évolution de température au sein du solide, on peut écrire l'équation de diffusion (deuxième loi de Fourier). En géométrie rectangulaire et pour une seule direction de l'espace y , cette équation s'écrit :

$$D \frac{\partial^2 T_A}{\partial y^2} = \frac{\partial T_A}{\partial t} \quad (4.13)$$

Les conditions aux limites sont alors :

$$\left\{ \begin{array}{lll} \forall y \text{ tel que } -a < y < +a & t = 0 & T_A = T_{A0} \\ \forall t & y = a & T_A = T_{AS} \\ \forall t & y = 0 & \left(\frac{\partial T_A}{\partial y} \right)_{y=0} = 0 \text{ (par symétrie)} \end{array} \right.$$

La solution peut être obtenue par la méthode de combinaison des variables. Après résolution du système et prise en compte uniquement du terme d'ordre 1, on obtient (Mc Cabe, 1993) :

$$\frac{T_A - T_{AS}}{T_{A0} - T_{AS}} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{4 a^2}\right) \quad (4.14)$$

La constante de temps du système est obtenue en posant :

$$\frac{T_A - T_{AS}}{T_{A0} - T_{AS}} = \frac{1}{e} \quad (4.15)$$

Cette équation permet d'estimer un temps caractéristique pour que le solide se mette à la température du fluide dans lequel il est immergé. Dans le cas d'un transfert externe limitant, ce temps s'écrit :

$$t_{carac} = \frac{4 \cdot a^2}{\pi^2 \cdot \alpha} \cdot \left(\ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) + 1 \right) \quad (4.16)$$

Avec

$$\alpha = \frac{\lambda_s}{\rho_s \cdot Cp_s} \quad (4.17)$$

c) Application au cas de l'OPR

Dans le cas de l'OPR, constitué d'une succession de plaques, lors du passage en mode conducteur, chaque plaque de la structure peut être vue comme une résistance au transfert de chaleur depuis le fluide réactif jusqu'à l'extrémité de l'appareil (cf. Figure 4.9). Chaque plaque possède donc un temps caractéristique.

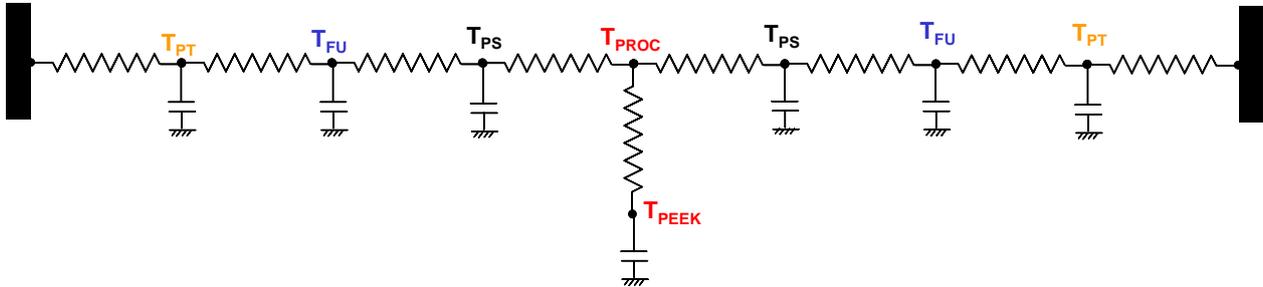


Figure 4.9. Structure de l'OPR vue comme une suite de résistances

On calcule pour chacune de ces parties solides un temps caractéristique, en faisant les hypothèses suivantes :

- C'est le transfert externe qui est limitant,
- Le fluide utilité est considéré comme un solide de conductivité thermique égale à celle de l'eau.

D'après les équations (4.16) et (4.17), on calcule les temps caractéristiques suivants :

Tableau 4.6. Temps caractéristiques des différents éléments de la structure de l'OPR

	A (m)	ρ (kg.m ⁻³)	C_p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	μ (Pa.s)	Temps (s)
PEEK	0,005	1400	340	0,3	---	12
Plaques Sandwich	0,0006	7900	500	16	---	0,03
Fluide Utilité (20 °C)	0,0033	1097	2710	0,33	0,016	43,75

Si l'on compare les valeurs contenues dans les tableaux 4.5 et 4.6, on remarque que le temps caractéristique relatif aux plaques sandwich est beaucoup plus faible. Ce calcul permet donc de considérer comme acceptable l'hypothèse selon laquelle l'énergie est dissipée dans les plaques sandwich. Le temps caractéristique relatif au PEEK est également plus faible que les temps caractéristiques de réaction, ce qui viendrait donc confirmer l'hypothèse dans laquelle la dissipation d'énergie se fait à la fois dans les plaques sandwich et les plaques en PEEK. En revanche, le temps caractéristique relatif au fluide utilité est du même ordre de grandeur que les temps de réaction calculés précédemment, il ne semble donc pas envisageable de considérer la dissipation dans la masse de fluide utilité.

A ce stade, nous pouvons donc raisonnablement considérer que lors de l'arrêt des fluides, la chaleur dégagée par la réaction va être dissipée à la fois dans le milieu réactionnel mais aussi dans les plaques sandwich en acier et certainement dans le PEEK. Ceci signifie que dans le cas considéré (Figure 4.6),

la température maximale atteinte correspondrait à la courbe n°4 (PEEK + PS) entraînant une diminution de la température d'environ 20 à 60°C par rapport au cas adiabatique habituellement considéré pour un réacteur discontinu.

4.1.4.3 Temps caractéristiques liés à la réaction de décomposition

Pour compléter l'étude, nous allons envisager le cas où une réaction de décomposition est susceptible de se déclencher. Pour des aspects de sécurité, il est important de connaître le temps d'accès à la vitesse maximale de la réaction de synthèse (*TMR*).

Pour l'estérification de l'anhydride propionique, il a été supposé l'existence d'une réaction de décomposition initiée à partir de 150 °C (cf. Chapitre 2). On cherche à calculer le *TMR* pour chacune des courbes correspondantes. Pour cela, on procède de la même manière que dans un réacteur discontinu en calculant la valeur au niveau de chaque bac selon l'équation :

$$TMR_i^k = \frac{Cp_s}{Q_d} \cdot \frac{R \cdot (MTSR_i^k)^2}{Ea_d} \quad (4.18)$$

Avec,

$$\begin{cases} Q_d & : \text{puissance thermique maximale dégagée à la température } T \text{ (W.kg}^{-1}\text{)} \\ MTSR_i^k & : \text{température initiale (K)} \\ Ea_d & : \text{énergie d'activation de la réaction de décomposition (J.mol}^{-1}\text{)} \end{cases}$$

La cinétique étant connue, on calcule pour chaque bac la puissance thermique maximale dégagée :

$$Q_d = r \cdot \Delta Hr = k_\infty \cdot \exp\left(-\frac{Ea_d}{RT}\right) \cdot \Delta Hr \quad (4.19)$$

La Figure 4.10, donne l'ensemble des *TMR* calculés au niveau des 91 bacs pour chacun des scénarios. Pour plus de lisibilité, le minimum et le maximum de chacune de ces courbes sont regroupés dans le Tableau 4.7.

Tableau 4.7. *TMR* minimum et maximum pour chacun des scénarios envisagés pour l'inertie thermique

	TMR min			TMR max		
	N° bac	MTSR (°C)	(min)	N° bac	MTSR (°C)	(min)
ADIABATIQUE	17	193	17,7	89	133	425,2
PEEK seul	17	169	56,6	89	122	877,1
PS seules	20	162	84,3	89	118	1110,6
PEEK + PS	21	148	183,3	89	112	1736,3
MASSE Totale	44	83	14055	3	37	1078328

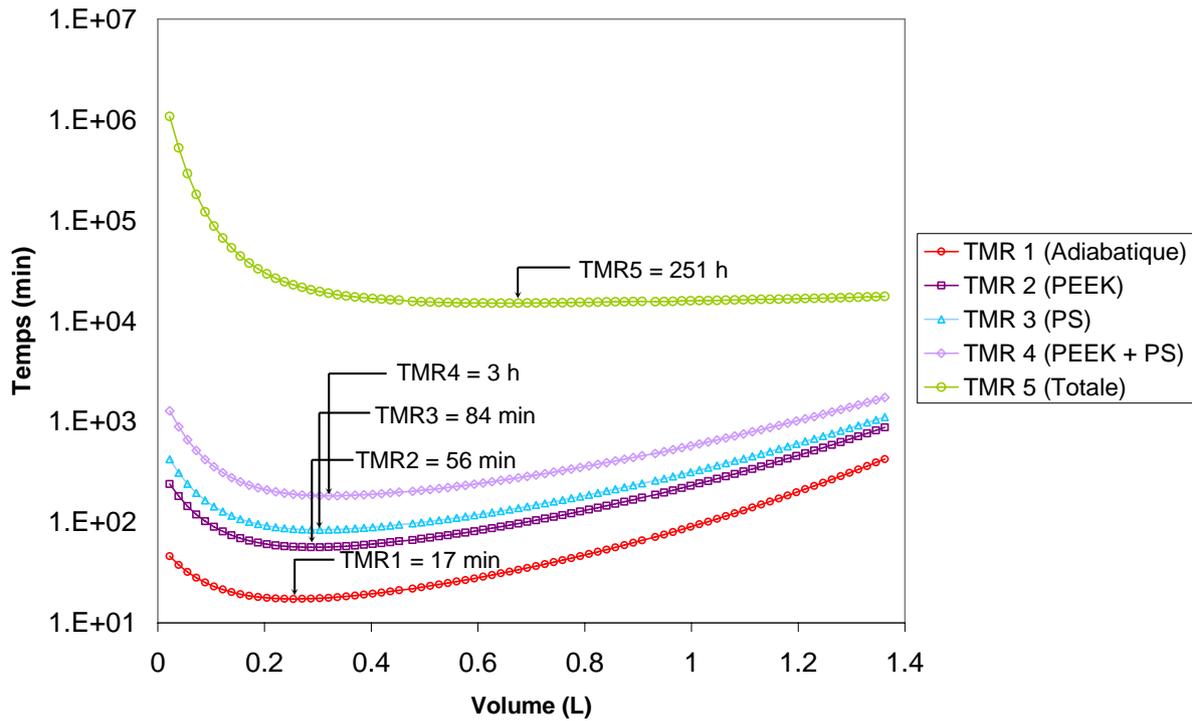


Figure 4.10. TMR minimum pour chaque hypothèse de l'inertie thermique

Le paragraphe précédent nous a permis de considérer la prise en compte des plaques sandwich en acier comme une hypothèse fortement probable, ce qui améliore le *TMR* minimum de 17 min à 56 min. Dans le cas, lui aussi considéré comme très probable, où la diffusion se ferait à la fois dans le PEEK et les plaques sandwich en acier, le *TMR* augmente alors jusqu'à 3 h.

Ainsi, par rapport à une cuve agitée pour laquelle le scénario d'emballement conduirait à un *TMR* de 17 min, la prise en compte de l'inertie du réacteur continu intensifié conduit à une estimation de *TMR* environ 10 fois supérieure ce qui permet de justifier son caractère intrinsèquement plus sûr.

4.2 COMPORTEMENT DYNAMIQUE DE L'OPR EN CAS DE DERIVE DE FONCTIONNEMENT : UTILISATION DU PROGRAMME DE SIMULATION SPECIFIQUE DE L'OPR

Les parties précédentes ont été consacrées à l'étude de l'inertie thermique du « réacteur/échangeur » OPR : plusieurs hypothèses ont été faites concernant l'influence des différentes parties constitutives de l'appareil en cas d'arrêt complet de l'installation. Cependant, les courbes obtenues, qui rendent uniquement compte d'un état final, ne permettent pas de décrire l'évolution de ces profils au cours du temps.

L'exploitation des ressources offertes par le programme de simulation de l'OPR pourrait apporter des éléments de réponse à ces interrogations. En effet, ce simulateur permet de rendre compte de l'évolution de l'ensemble des grandeurs caractéristiques au cours du temps par intégration d'un modèle dynamique. L'objectif de cette partie est de pouvoir utiliser cette fonctionnalité pour tenter de représenter l'évolution dynamique de l'OPR en cas de dérive de fonctionnement. En outre, le programme inclut dans sa structure un gestionnaire d'événements qui permet de détecter et de gérer des changements éventuels de conditions opératoires au cours du temps et qui peut donc être utilisé pour « déclencher » une dérive.

Toutefois, l'utilisation de ce programme pour des scénarios de dérives implique de nombreux changements à opérer au niveau du modèle thermique. En effet, les scénarios choisis (arrêt des fluides utilisé et/ou procédé) impliquent tous une modification de la nature et de la dynamique des flux de chaleur. En particulier, le calcul des coefficients d'échange thermique basé sur les corrélations établies en convection forcée n'est plus valable en l'absence d'écoulement.

C'est pourquoi la compréhension du modèle de référence inclus dans le simulateur est dans un premier temps indispensable afin de pouvoir l'adapter à des études de sécurité.

Ainsi, dans une première partie, nous rappelons quelques éléments sur l'architecture du programme et sur la modélisation dynamique du « réacteur/échangeur » propre à l'étude des dérives de fonctionnement. Nous nous attarderons plus particulièrement sur le calcul des coefficients de transfert, avant et après dérive. Enfin, nous testerons le programme sur la réaction d'estérification afin d'illustrer le type de résultats qu'il est possible d'obtenir.

4.2.1 RAPPELS SUR LE PROGRAMME DE SIMULATION DPT

4.2.1.1 Modélisation dynamique

Le « Data Processing Tool » a été conçu non seulement de manière à prévoir le comportement du « réacteur/échangeur » pour des conditions opératoires données mais également de manière à pouvoir en suivre les évolutions au cours du temps. Cette représentation dynamique de l'OPR a été prévue dès la conception du simulateur afin de pouvoir mener des études de différentes natures :

- Contrôle optimal du réacteur. Des études dynamiques de sensibilité du comportement du réacteur aux variations des conditions opératoires vont permettre de fixer des critères de choix du système de contrôle.
- Gestion des périodes transitoires non productives. D'un point de vue industriel il apparaît intéressant de réduire la durée des phases de transition. Le DPT, par l'intermédiaire de la modélisation dynamique peut permettre l'optimisation de ces phases.
- Etudes de sécurité. L'introduction de variations de conditions opératoires va permettre d'étudier l'impact dynamique sur le réacteur de la dégradation de certains paramètres (alimentation du fluide caloporteur, alimentation des réactifs,...).

C'est cette dernière fonctionnalité que nous allons tenter d'exploiter.

La représentation dynamique du comportement de l'OPR requiert, outre un modèle détaillé du réacteur, une modélisation de l'enchaînement des différentes étapes intervenant au cours de la simulation. Dans cette optique, une procédure de gestion des dynamiques a été mise en place. Cette procédure permet d'intégrer les phases de démarrage de l'OPR ainsi que des dynamiques intervenant au cours du fonctionnement de l'appareil.

4.2.1.2 Gestion des événements

De par sa conception, le programme de simulation offre la possibilité de gérer la succession de plusieurs événements. La nature des ces événements peut être de deux sortes :

- Des événements déterminés par valeur de temps,
- Des événements d'état qui correspondent à une valeur donnée d'une variable ou d'une combinaison de variables.

Le programme modélise le démarrage de l'OPR par une succession d'événements d'états. Le démarrage présente deux étapes principales :

- Le remplissage du réacteur avec le fluide procédé,
- L'introduction du fluide secondaire.

Les autres événements qui peuvent intervenir au cours de la simulation correspondent à une variation des conditions opératoires, repérée par un temps défini par l'utilisateur.

La gestion des événements se fait selon la procédure suivante :

- Détection de l'événement (événement de temps ou d'état),
- Modification résultante du modèle mathématique (dans le cas d'un événement d'état),
- Initialisation précise du modèle mathématique,
- Nouvelle intégration du modèle mathématique.

Ainsi, selon cette structure, une dérive du procédé correspond à un événement d'état. En effet, elle se traduit par un changement des conditions opératoires et s'accompagne d'une modification du modèle mathématique.

4.2.1.3 Modèle thermique

La représentation du comportement de l'OPR est obtenue à partir de l'intégration d'un modèle dynamique (cf. Chapitre 3). On rappelle que le modèle thermique fait intervenir les éléments suivants :

- Environnement thermique du fluide procédé (inserts en PEEK),
- Plaques sandwich (droite et gauche),
- Zone dans laquelle s'écoule le fluide utilité (droite et gauche),
- Environnement thermique du fluide utilité : plaques extérieures (plaques de transition) (droite et gauche).

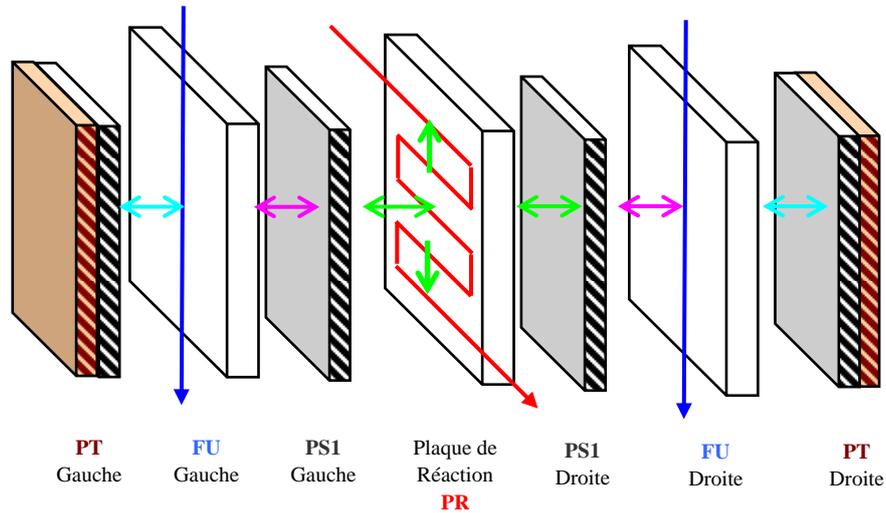


Figure 2.1. Représentation des échanges thermiques dans un bloc de l'OPR

A chacune des zones dans lesquelles interviennent des échanges thermiques est associé un coefficient local de transfert thermique exprimé en $(W.m^{-2}.K^{-1})$:

- Entre le fluide procédé et son environnement thermique (PEEK) : $h_{p,peek}^k$
- Entre le fluide procédé et la plaque sandwich de gauche : h_{p,ps_G}^k
- Entre le fluide procédé et la plaque sandwich de droite : h_{p,ps_D}^k
- Entre la plaque sandwich de gauche et le fluide utilité : h_{ps_G,u_G}^k
- Entre la plaque sandwich de droite et le fluide utilité : h_{ps_D,u_D}^k
- Entre le fluide utilité et la plaque extérieure de gauche : h_{u_G,pt_G}^k
- Entre le fluide utilité et la plaque extérieure de droite : h_{u_D,pt_D}^k

Ces coefficients interviennent dans les sept équations de bilan thermique du modèle mathématique (cf. Annexe 5). Ce sont donc les valeurs de ces coefficients qui permettent de traduire les phénomènes thermiques qui prennent place dans l'appareil et qui vont déterminer le calcul de l'évolution de température au sein des deux fluides utilité et procédé. Il est donc indispensable de connaître les corrélations qui régissent le calcul de ces coefficients afin de pouvoir ultérieurement les modifier selon l'application souhaitée.

a) Coefficient de film

Le calcul des coefficients de transfert thermique fait intervenir deux paramètres appelés coefficients de film :

- Un coefficient de film côté procédé du bac k : h_p^k
- Le coefficient de film côté utilité du bac k : h_{fc}^k

La Figure 4.11 propose une vue en coupe simplifiée de l'OPR qui permet de visualiser la localisation de ces deux coefficients. Le premier traduit l'échange thermique localisé dans le film liquide à l'interface entre le fluide procédé et les plaques sandwich de droite et de gauche. Le deuxième permet de quantifier les échanges thermiques dans les deux films liquides situés d'une part entre le fluide utilité et une plaque sandwich et d'autre part entre le fluide utilité et une plaque de transition.

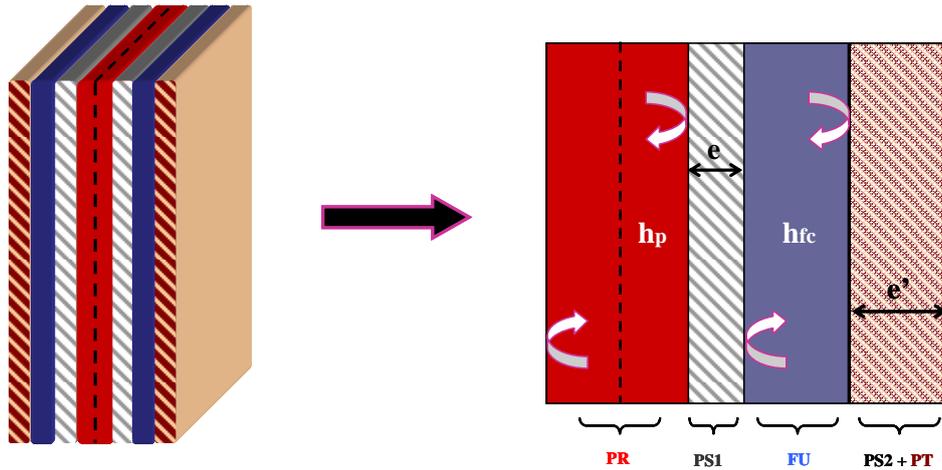


Figure 4.11. Localisation des coefficients de film h_p et h_{fc} dans un bloc de l'OPR

Ces coefficients sont calculés à partir de corrélations (Elgues, 2004) (cf. Tableau 4.8).

Corrélation relative au calcul de h_{fc} ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$):

La corrélation utilisée exprime directement le coefficient de transfert en fonction du débit de fluide utilité :

$$h_{fc} = a \cdot dv_u + b \quad (4.20)$$

Corrélations relatives au calcul de h_p ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$):

Le calcul du coefficient de film côté procédé est calculé à partir du nombre de Nusselt, exprimé en fonction des nombres de Reynolds et Prandt :

$$Nu = c \cdot Re^\alpha \cdot Pr^\beta \quad (4.21)$$

$$h_p = (Nu \cdot \lambda_p) / (Dh) \quad (4.22)$$

Tableau 4.8. Constantes intervenant dans les corrélations pour le calcul des coefficients de film

a	b	c	α	β
24193	129,67	0,2218	0,57	0,4

b) Calcul des coefficients d'échange thermique

Connaissant les coefficients de film, on en déduit les valeurs des coefficients locaux d'échange thermique :

Coefficient local d'échange thermique : fluide procédé / peek

$$h_{p,peek} = \frac{1}{\frac{1}{h_p} + \frac{V_{peek}}{S_{peek} \cdot \lambda_{peek}}} \quad (4.23)$$

Coefficient local d'échange thermique : fluide procédé/ paroi de la plaque sandwich

$$h_{p,ps} = \frac{1}{\frac{1}{h_p} + \frac{e_{ps}}{2 \cdot \lambda_{acier}}} \quad (4.24)$$

Où e_{ps} est l'épaisseur des plaques sandwich en (mm).

Coefficient local d'échange thermique : fluide utilité / paroi de la plaque sandwich

$$h_{ps,u} = \frac{1}{\frac{1}{h_{fc}} + \frac{e_{ps}}{2\lambda_{acier}}} \quad (4.25)$$

Coefficient local d'échange thermique : fluide utilité / environnement thermique

$$h_{u,pt} = \frac{1}{\frac{1}{h_{fc}} + \frac{V_{pt}}{S_{pt} \cdot \lambda_{acier}}} \quad (4.26)$$

Le calcul des coefficients d'échange thermique dépend directement des valeurs des coefficients de film. Or les corrélations de ces paramètres (équations (4.20) à (4.22)) sont directement liées à l'écoulement des fluides : en l'absence d'écoulement, le modèle thermique doit être modifié.

4.2.2 CONSEQUENCE D'UNE DERIVE DE FONCTIONNEMENT SUR LA MODELISATION

Des scénarios de dérives possibles du procédé, on retient l'arrêt éventuel de débit d'écoulement de fluide côté procédé et/ou utilité. Or la chute de débit a pour conséquence directe un changement des modes de transfert. Ainsi, alors qu'en fonctionnement normal, le transfert se fait en régime de convection forcée, l'arrêt d'un ou des deux fluides entraîne le passage à un mode de transfert de type convection naturelle ou conduction.

Si l'on se place dans un premier temps dans le cas de l'arrêt du fluide utilité (le traitement serait similaire côté procédé), quatre possibilités peuvent être envisagées pour le phénomène thermique déclenché par cet arrêt :

- Convection naturelle,
- Conduction pure,
- Phénomènes couplés entre convection naturelle et conduction pure.

Dans un premier temps, et en l'absence de pilote pour mener une campagne d'expérimentations, on aborde ces différents cas de façon théorique.

4.2.2.1 Conduction pure

La première hypothèse consiste à considérer qu'en l'absence d'écoulement du fluide caloporteur, le transfert de chaleur se fait uniquement par conduction : à travers les plaques en acier (PS et PT) mais également dans la zone où est situé le fluide (FU).

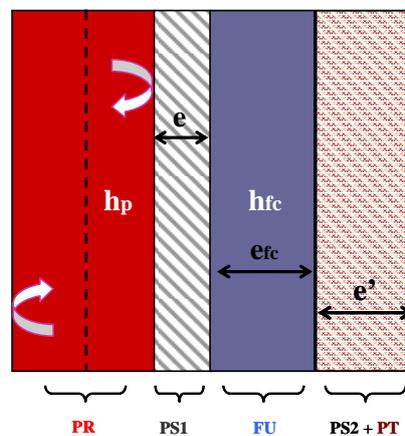


Figure 4.12. Représentation du coefficient de film h_{fc} après dérivation dans l'hypothèse d'un passage en mode de conduction pure côté utilité

Dans cette configuration, la zone où s'écoule l'utilité est considérée comme une autre plaque ayant les caractéristiques thermodynamiques du fluide caloporteur et le coefficient de film est calculé grâce à l'équation suivante :

$$h_{fc} = \frac{2 \cdot \lambda_u}{e_{fc}} = 200 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} \quad (4.27)$$

Où e_{fc} est l'épaisseur de la zone d'écoulement du fluide caloporteur (en mm).

4.2.2.2 Convection naturelle

Afin de pouvoir utiliser les corrélations disponibles dans le cas d'un passage en convection naturelle, on assimile chaque bac de modélisation de la plaque utilité à une cavité rectangulaire horizontale fermée d'épaisseur 3,3 mm et de longueur 18 mm (cf. Tableau 4.1), limitée par les plans verticaux de la plaque sandwich d'une part et de la plaque de transition d'autre part. On considère que la convection naturelle se produit dans une veine de liquide identique. Le coefficient moyen de transfert

de chaleur par convection libre naturelle régnant au sein d'un fluide dans une cavité fermée verticale rectangulaire peut être estimé directement par les relations suivantes :

Régime laminaire

$$Nu_{\delta} = 0,42(Gr Pr)^{0,25} Pr^{0,012} \left(\frac{H}{\delta}\right)^{-0,3} \quad (4.28)$$

Pour les conditions suivantes :

$10 < H / \delta < 40$
$1 < Pr < 2.10^4$
$10^4 < GrPr < 10^7$

Régime turbulent

$$Nu_{\delta} = 0,046(Gr Pr)^{0,33} \quad (4.29)$$

Pour les conditions suivantes :

$1 < H / \delta < 40$
$1 < Pr < 20$
$10^6 < GrPr < 10^9$

4.2.2.3 Compromis : Convection naturelle / Conduction

En l'absence d'expérience sur pilote, il est difficile de présager des phénomènes qui prendront place au sein de l'appareil après un arrêt de circulation d'un des fluides. L'hypothèse de la convection naturelle n'est pas totalement écartée mais dans un premier temps on s'intéressera plus particulièrement à la conduction pour deux raisons principales : tout d'abord parce que cette étude s'inscrit dans une logique de sécurité et que la conduction correspond au cas le plus défavorable. D'autre part, parce qu'il s'agit d'un phénomène immédiat alors que la convection naturelle nécessite un temps de mise en place.

4.2.3 APPLICATION A LA REACTION D'ESTERIFICATION DE L'ANHYDRIDE PROPIONIQUE PAR LE 2-BUTANOL

Afin de vérifier que le simulateur peut être utilisé pour des études de sécurité, un premier test consiste à simuler l'hypothèse d'un régime adiabatique après dérive. En partant de la courbe en fonctionnement normal, on déclenche un événement correspondant à l'arrêt des fluides procédé et utilité. Au moment ($t_{dr}=0$) de la dérive, la totalité des échanges côté procédé est annulée en basculant tous les coefficients de transfert thermique à zéro dans les équations bilans. On observe alors une évolution des profils de température au cours du temps (cf. Figure 4.13). On note que les derniers bacs (correspondants aux deuxième et troisième blocs) atteignent la température maximale de la réaction de synthèse (MTSR) calculée par le simulateur en moins de 30 s et que les premiers bacs dans les 900 s. On retrouve des résultats identiques à ceux obtenus à l'aide de la simulation des 91 réacteurs batch (cf. 4.1.4.1). La cinétique est donc bien respectée. Par contre, on remarque que le profil de température final (à 1000 s) obtenu avec le simulateur est situé en dessous de celui calculé à l'aide de l'équation du ΔT_{ad} (MTSR1). On peut soupçonner une variation de la capacité calorifique du milieu au cours du temps. Cependant, sur la Figure 4.14, les différentes courbes obtenues en faisant le calcul avec la capacité

initiale, finale ou la moyenne logarithmique de ces deux valeurs, se superposent. L'influence de la capacité calorifique n'est donc pas suffisante pour justifier cet écart.

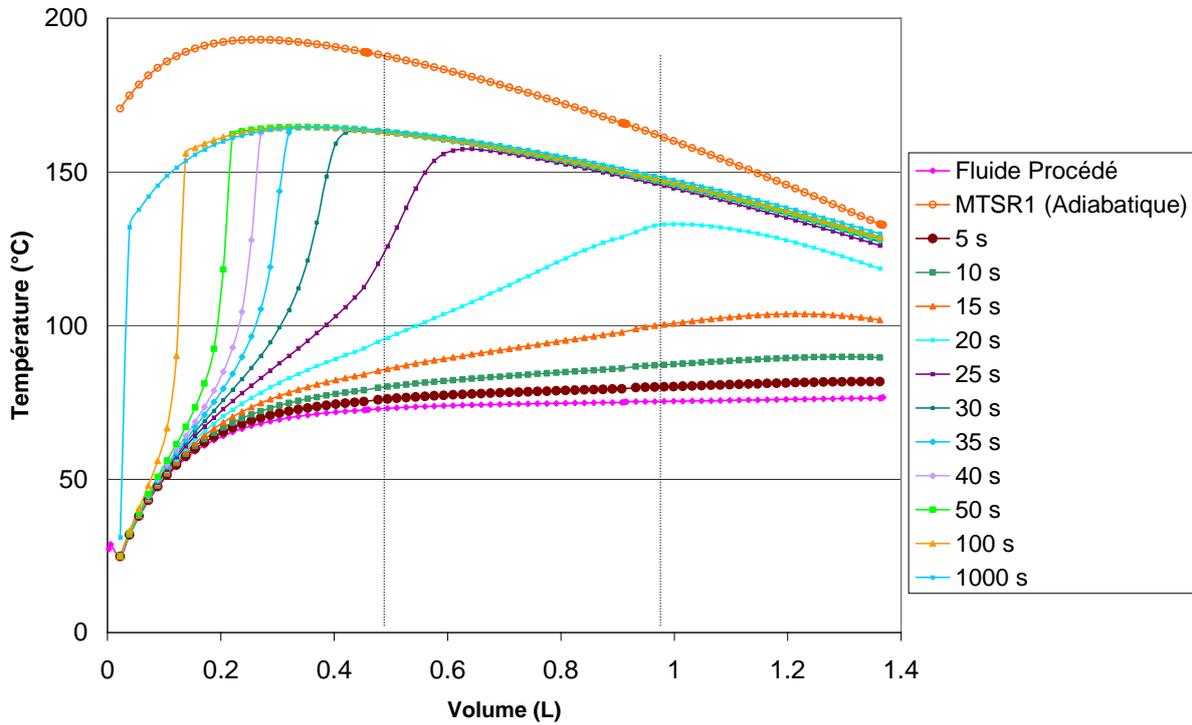


Figure 4.13. Evolution des profils de température après dérive ($t_{dr}=0$) en mode adiabatique. Comparaison avec la courbe obtenue analytiquement (MTSR1)

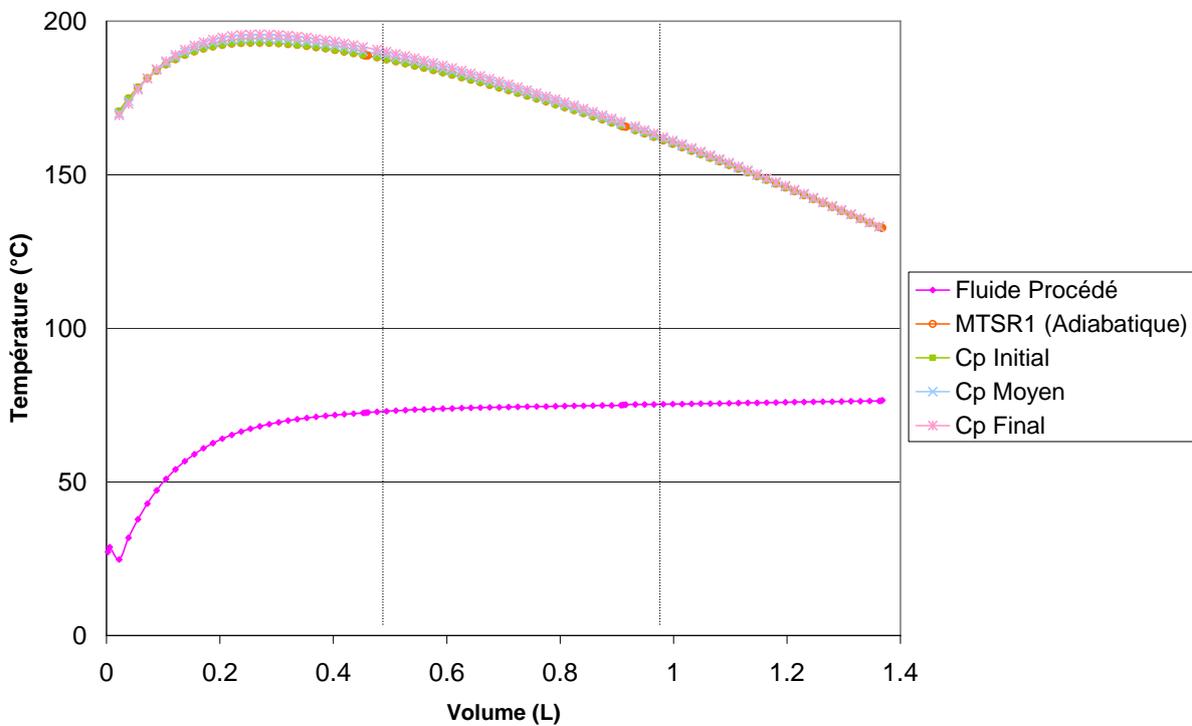


Figure 4.14. Calcul du ΔT_{ad} en prenant successivement les capacités calorifiques du milieu en début et fin de simulation, ainsi qu'une moyenne logarithmique de ces deux valeurs

Cette différence peut s'expliquer par une perte de masse au cours du temps. Le simulateur, qui fait appel à une base de données pour le calcul des propriétés physico-chimiques du mélange, calcule une masse volumique erronée lorsque la température d'ébullition du milieu réactionnel est atteinte.

Néanmoins, cette étude menée en mode adiabatique donne des résultats encourageants quant à l'utilisation du programme de simulation pour prédire des dérives de fonctionnement.

4.2.4 APPLICATION A LA REACTION DU THIOSULFATE

4.2.4.1 Expérience avec dérive de fonctionnement

Lors d'une expérience mettant en oeuvre la réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium par l'eau oxygénée (cf. Chapitre 3), une panne de refroidissement a été déclenchée. On dispose de l'enregistrement des thermocouples se situant le long de la ligne réactionnelle dans le premier bloc ainsi que la température de sortie du premier bloc et le débit de fluide utilité (cf. Figure 4.15).

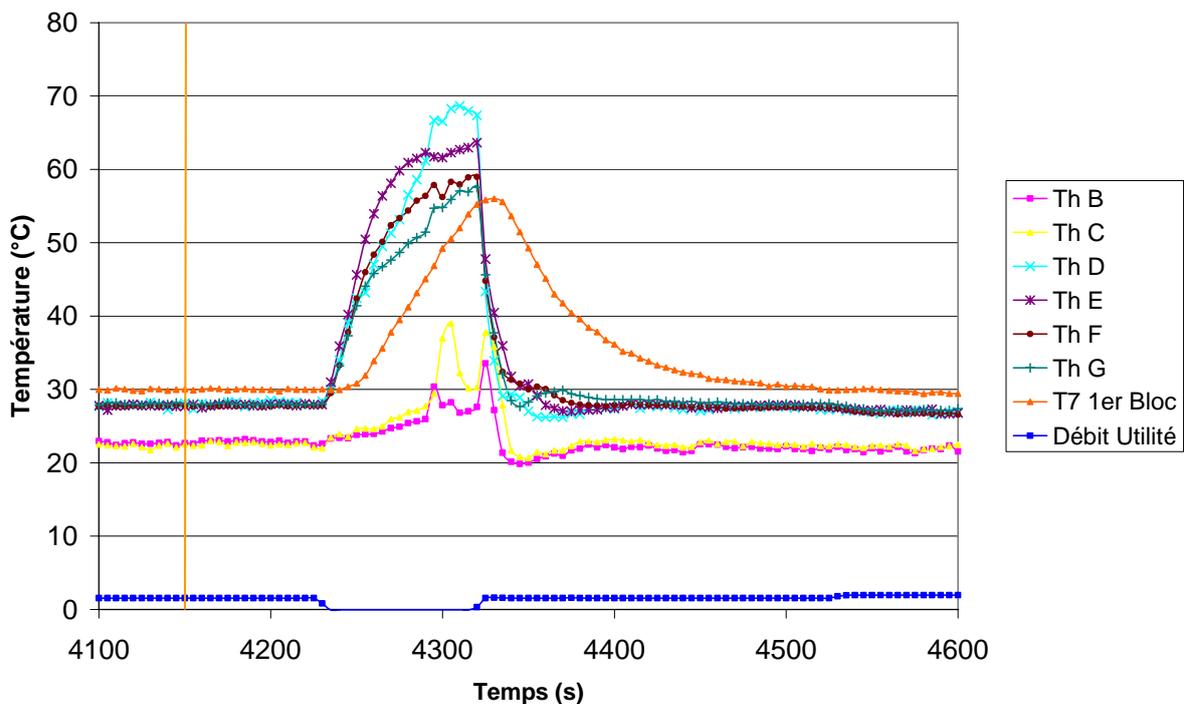


Figure 4.15. Enregistrement de la température du milieu réactionnel dans le premier bloc de l'OPR pour la mise en oeuvre d'une réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium avec arrêt du refroidissement

On note trois phases importantes :

- **Phase 1** (de 4100 à 4235 s) : la température du milieu est stable. Un régime permanent est établi.
- **Phase 2** : A 4235 s, le débit de fluide utilité est brusquement diminué à zéro. On observe alors une augmentation de la température au sein du milieu réactionnel due à l'absence de refroidissement nécessaire à l'évacuation du flux de chaleur dégagée par la réaction.

- **Phase 3** : A 4320 s, le débit de fluide utilité est rétabli à sa valeur initiale. La température du milieu diminue de nouveau pour retrouver un régime stable.

4.2.4.2 Fonctionnement normal avant dérive (Phase I)

Le Tableau 4.9 consigne les conditions opératoires pour cette expérience : débits, températures et fractions massiques des deux réactifs.

Tableau 4.9. Conditions opératoires de la réaction d'oxydation du thiosulfate mises en oeuvre dans l'OPR

Fluide utilité		thiosulfate de sodium			peroxyde d'hydrogène		
Débit (m ³ .h ⁻¹)	T (°C)	Débit (L.h ⁻¹)	T (°C)	Composition (% m.)	Débit (L.h ⁻¹)	T (°C)	Composition (% m.)
1,55	14,9	40,3	20	1.4	10,41	20	11.5

A $t=4150$ s, le régime permanent étant établi, il est possible de tracer le profil de température dans l'appareil à partir de la valeur des différents thermocouples (cf. Figure 4.16).

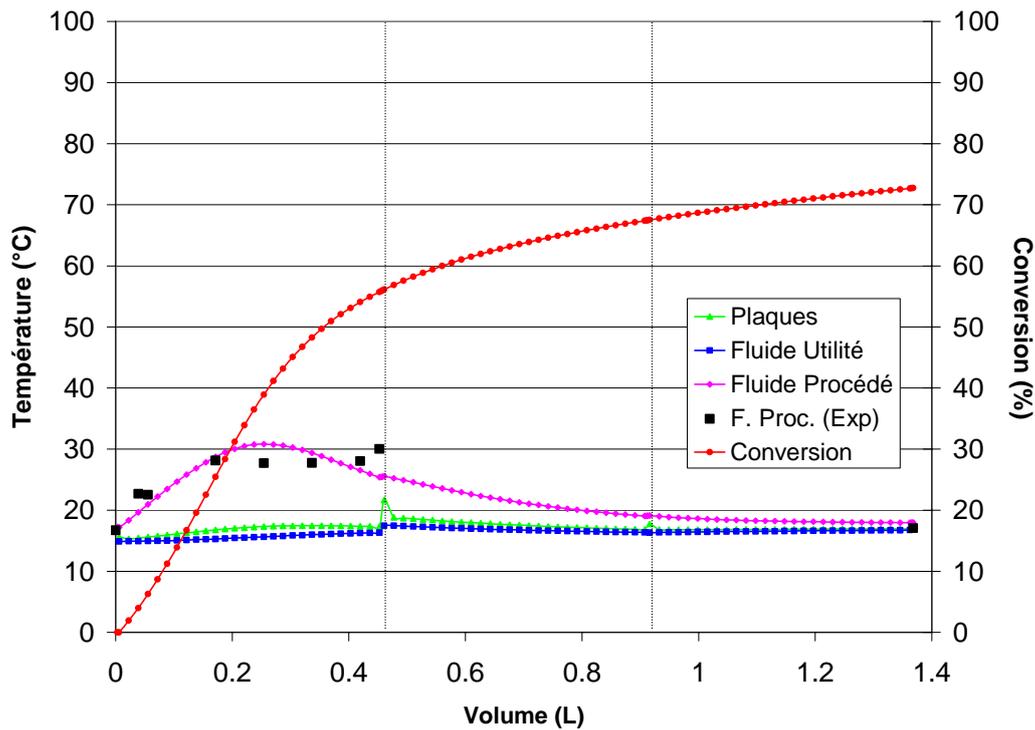


Figure 4.16. Profil de température dans l'OPR avant l'arrêt du fluide utilité

4.2.4.3 Fonctionnement dégradé après dérive

La Figure 4.15 donne l'évolution de la température en fonction du temps. L'évolution de ce paramètre peut également être obtenue par simulation. Pour cela on impose au simulateur deux événements successifs :

- **Événement n°1** : arrêt du fluide caloporteur,
- **Événement n°2** : redémarrage du fluide caloporteur.

Cependant, entre ces deux états, le calcul des coefficients de transfert doit être modifié. En l'absence de débit, on teste dans un premier temps une modélisation en mode conductif uniquement. Après redémarrage de l'utilité, le débit de fluide caloporteur revient à sa valeur initiale. Il en va de même pour le modèle thermique. Le Tableau 4.10 donne la valeur des débits et des coefficients de film côtés procédé et utilité au cours des trois phases de l'expérience.

Tableau 4.10. Paramètres de simulations avant et après dérive pour un événement correspondant à un arrêt du fluide utilité : cas de la conduction pure

	Débit Utilité (m ³)	Débit Procédé (L.h ⁻¹)	h_{fc} (W.m ⁻² .K ⁻¹)	h_p (W.m ⁻² .K ⁻¹)
Événement n°1 →	3	50 L.h ⁻¹	36419	1500
	10 ⁻³	50 L.h ⁻¹	200	1500
Événement n°1 →	3	50 L.h ⁻¹	36419	1500

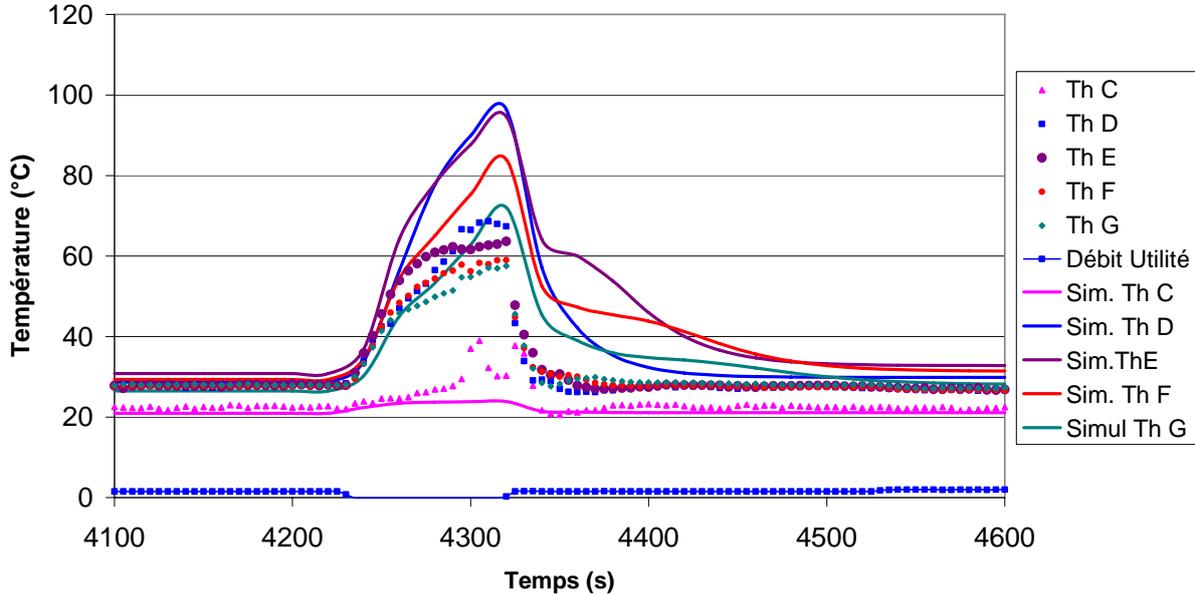


Figure 4.17. Comparaison de la valeur des thermocouples par expérience et simulation ($h_{fc}=200$)

On remarque que le profil des courbes est quasiment le même dans les premiers moments de la dérive. Par contre, la température obtenue par simulation est plus élevée à partir de 4250 s jusqu'à la fin de la dérive. On fait alors l'hypothèse qu'au phénomène de conduction viennent s'ajouter des phénomènes de convection naturelle de telle manière à avoir un coefficient de film h_{fc} plus élevé au moment de l'inflexion des courbes expérimentales. On teste donc d'autres paramètres pour la simulation (cf.

Tableau 4.11). Chaque changement de coefficient h_{fc} correspond à un nouvel événement de la simulation.

Tableau 4.11. Paramètres de simulations précisés avant et après dérive pour un événement correspondant à un arrêt du fluide utilité : phénomène couplé conduction - convection naturelle

		Débit Utilité (m ³)	Débit Procédé (m ³)	h_{fc} (W.m ⁻² .K ⁻¹)	h_p (W.m ⁻² .K ⁻¹)
Événement n°1	Phase 1	3	50 L.h ⁻¹	36419	1500
	Phase 2	10^{-3}	50 L.h ⁻¹	200	1500
Événement n°2		10^{-3}	50 L.h ⁻¹	250	1500
Événement n°3		10^{-3}	50 L.h ⁻¹	1000	1500
Événement n°4	Phase 3	3	50 L.h ⁻¹	36419	1500

La valeur des coefficients h_{fc} aux événements n°2 et n°3 a été ajustée afin de parvenir à des allures aussi proches que possible entre simulation et expérience. On obtient finalement la Figure 4.18.

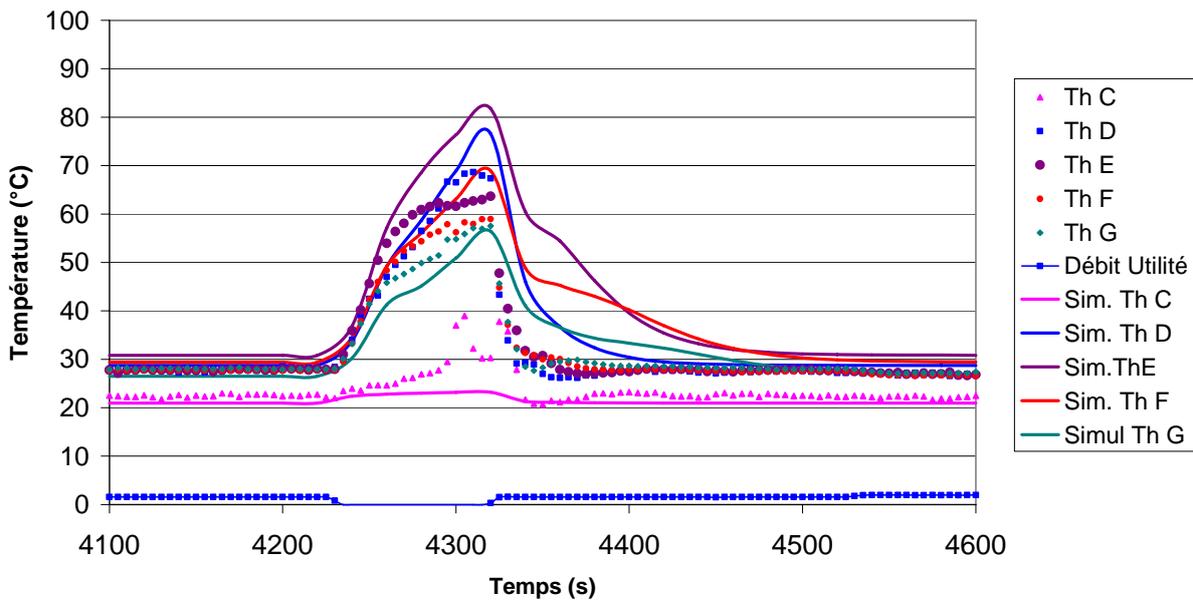


Figure 4.18. Comparaison des profils de température expérimentaux et calculés ($h_{fc}=200 ; 250 ; 1000$)

Nous n'avons pas pu obtenir une superposition exacte des deux types de courbes. En particulier, après le redémarrage de l'utilité, les profils de température chutent de manière plus importante. Toutefois, en ajustant la valeur du coefficient h_{fc} , on arrive à tendre vers des allures similaires sur toute la durée de la dérive. Cependant, ces valeurs ont été prises arbitrairement et doivent faire l'objet d'un calcul pour vérification.

4.2.4.4 Ordre de grandeur du coefficient h_{fc} après dérive

La valeur du coefficient h_{fc} en conduction pure a fait l'objet d'un calcul précis (cf. 4.2.2.1). En revanche, nous pouvons simplement estimer un ordre de grandeur lors du passage en mode de convection libre à l'aide des corrélations fournies au paragraphe 4.2.2.2.

On rappelle que le fluide utilité est de l'eau glycolée dont les propriétés thermodynamiques à 20 °C sont données dans le Tableau 4.2. Dans le cas d'un fluide maintenu entre deux plans dont les températures sont respectivement T_{p1} et T_{p2} , le nombre de Grashof est donné par l'expression suivante (Peczalski, 2001) :

$$Gr = \frac{\delta^3 \cdot \rho_u^2 \cdot g \cdot \beta \cdot (T_{p1} - T_{p2})}{\mu_u^2} \quad (4.30)$$

Où g est l'accélération de la pesanteur en (m.s⁻²).

Au moment de la dérive, la température des plaques de transition (T_{p2}) est identique à celle du fluide utilité, soit 14,9 °C (cf. Tableau 4.9). La température des plaques sandwich (T_{p1}) est prise égale à la température maximale du fluide procédé pendant la dérive de fonctionnement (cf. Figure 4.18). On a donc :

$$T_{p1} - T_{p2} = 70 - 14,9 = 55,1 \text{ °C} \quad (4.31)$$

D'autre part, en première approche, le coefficient de dilatation thermique β est d'environ 0,23 K⁻¹ pour le fluide utilité (eau éthylène glycol dont le point de fusion est 47 °C) (M.Conde, 2002)

Ceci conduit à considérer un nombre de Grashof égal à :

$$Gr = \frac{(3,3 \cdot 10^{-3})^3 \cdot (1097)^2 \cdot 9,81 \cdot 0,23 \cdot 55,1}{(0,016)^2} = 21000 \quad (4.32)$$

D'autre part, le nombre de Prandtl se calcule grâce à l'expression suivante :

$$Pr = \frac{\mu_u \cdot Cp_u}{\lambda_u} = \frac{0,016 \cdot 2710}{0,33} = 131 \quad (4.33)$$

On a donc :

$$Gr Pr = 2,75 \cdot 10^6 \quad (4.34)$$

De plus, conformément aux hypothèses choisies :

$$H / \delta = 5,45 \quad (4.35)$$

On obtient donc les valeurs du coefficient de film selon le régime considéré :

Tableau 4.12. Calcul du nombre de Nusselt et du coefficient de film h_{fc} en régime de convection naturelle

	Nu	h_{fc} ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
Régime laminaire	10,9	1199
Régime turbulent	6,1	671

D'après la gamme de valeurs dans laquelle doit se trouver le nombre de Prandtl, l'hypothèse de régime laminaire est plus acceptable. De manière générale, ces calculs permettent de confirmer l'ordre de grandeur adopté pour simuler la deuxième partie de la dérive incluant la prise en compte d'un régime de convection naturelle.

4.3 CONCLUSION

Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement du « réacteur/échangeur » OPR en mode dégradé. Fortement inspirée des méthodes généralement mises en oeuvre pour les réacteurs discontinus, la démarche consiste à évaluer l'élévation de température adiabatique et le temps d'accès à la vitesse maximale de réaction (*TMR*) pour différentes hypothèses concernant l'inertie thermique du réacteur. Le calcul de temps caractéristiques de diffusion dans l'appareil permet de montrer que l'hypothèse selon laquelle l'énergie est instantanément dissipée dans les plaques sandwich en acier et le PEEK est acceptable. La prise en compte de ces masses conduit à une diminution de la température maximale atteinte en cas de dérive de 20 à 60 °C et une augmentation significative du *TMR*. Ces différents éléments permettent de justifier le caractère intrinsèquement plus sûr de l'OPR.

Une deuxième partie a pour objectif de démontrer que le programme de simulation pouvait être utilisé pour reproduire le comportement dynamique de l'OPR en cas de dérive. Dans un premier temps, le cas adiabatique est simulé. La dynamique du système présente une bonne concordance avec les valeurs des temps de réactions calculés au niveau des 91 bacs de modélisation. Dans un deuxième temps, le programme est testé sur un cas de dérive réel au cours de la réaction d'oxydation du thiosulfate. Les paramètres de simulation sont ajustés de telle manière à obtenir une allure semblable entre les courbes de simulation et les mesures expérimentales. Pour cela, la valeur du coefficient de film côté utilité est modifiée pour prendre en compte un mode de transfert couplé de conduction et de convection naturelle. Même si les courbes obtenues en simulation et celles issues de l'expérience ne sont pas parfaitement superposées, ces résultats démontrent qu'avec une compréhension plus poussée des phénomènes intervenant après dérive et une meilleure adaptation du simulateur, ce dernier pourrait être utilisé pour prédire le comportement réel d'un réacteur continu intensifié en marche dégradée.

CONCLUSION

L'étude bibliographique a mis en évidence les limites technologiques des réacteurs discontinus. Ces appareils présentent en particulier des capacités limitées en termes de transfert thermique, posant des problèmes notoires de sécurité, ce qui oriente les pratiques industrielles dans le sens d'une limitation des vitesses de réaction : utilisation de grandes quantités de solvant pour diluer les réactifs et coulée lente des réactifs, avec comme conséquences l'allongement des temps de cycle,... De plus, la mise en oeuvre de volumes réactionnels importants peut entraîner de graves conséquences dans le cas de la perte de contrôle d'une réaction chimique et du déclenchement d'un emballement thermique pouvant aller jusqu'à un éclatement de l'enceinte et une perte de confinement.

C'est pourquoi, depuis quelques années, une tendance consiste à développer de nouveaux procédés continus avec une intensification du mélange et des échanges thermiques. Cette meilleure capacité à évacuer la chaleur dégagée par les réactions mises en jeu autorise à travailler à de plus fortes concentrations de réactifs et de catalyseur, et ce à des températures opératoires plus élevées. Ces conditions 'intensifiées' permettent de compenser les faibles temps de séjour dans ces appareils et la nature de ces derniers entraîne une diminution significative de la masse réactionnelle mise en jeu. Ces réacteurs offrent donc un intérêt majeur dans le cas de la mise en oeuvre de réactions exothermiques et/ou présentant un risque d'emballement thermique.

Les travaux rapportés dans ce mémoire ont été consacrés au développement d'une méthodologie d'étude de sécurité lors de la mise en oeuvre d'une réaction exothermique dans ce type de réacteur « continu intensifié ». Cette méthodologie a été construite en s'appuyant sur deux cas d'étude : d'une part sur une réaction de « démonstration » : l'estérification de l'anhydride propionique par le 2-butanol, exothermique et relativement simple à mettre en oeuvre, et d'autre part, sur un nouveau concept de réacteur échangeur à plaques, représentatif des appareils continus et intensifiés.

La méthodologie développée suit trois étapes principales:

La première est axée sur la caractérisation de la réaction d'étude. Après un premier travail de recherche bibliographique concernant la synthèse et les produits, différentes techniques calorimétriques permettent d'évaluer successivement la stabilité des composés, les risques de décomposition et l'enthalpie de la réaction. Une dernière partie aboutit à l'établissement et à la validation d'un modèle cinétique suffisamment représentatif du comportement de la synthèse en fonction des principales conditions opératoires.

La deuxième étape est consacrée à l'étude de l'appareil : elle inclut tout d'abord un bilan sur les caractéristiques technologiques du pilote ainsi que l'élaboration d'un protocole expérimental adapté. Basée sur l'ensemble de ces informations, la méthode d'analyse des risques HAZOP est mise en oeuvre dans le but de mettre en évidence des scénarios à risques. La recherche de conditions opératoires en sécurité est ensuite menée à l'aide d'un programme de simulation spécifique prenant en

compte les caractéristiques géométriques du réacteur ainsi que le modèle cinétique de la réaction étudiée. Des essais préliminaires à l'eau permettent de valider la partie thermique de ce simulateur avant la mise en oeuvre expérimentale de la synthèse. Des essais expérimentaux confirment la pertinence du simulateur intégrant le modèle cinétique et la description géométrique de l'appareil étudié.

La troisième et dernière partie aborde le comportement du réacteur continu intensifié en mode dégradé correspondant à un arrêt simultané de circulation des fluides dans l'appareil, scénario identifié comme majorant et probable. Le détail de la structure de l'appareil et de ses différents éléments constitutifs permet de quantifier le produit de la masse par la capacité calorifique du réacteur. Des calculs « statiques » évaluent la température maximale atteinte en cas de dérive, en tenant compte de plusieurs hypothèses sur l'inertie thermique. D'autre part, l'estimation de temps caractéristiques renseigne sur les différents scénarios possibles. Premièrement, la connaissance de la cinétique de la réaction principale permet d'estimer le temps nécessaire pour passer de la température normale de fonctionnement à la température maximale atteinte en cas de dérive. Ce temps est ensuite comparé aux temps de diffusion dans les différentes parties de l'appareil. Les différentes valeurs estimées pour cet appareil permettent de considérer qu'il est raisonnable d'envisager que les plaques en acier, mais aussi les éléments en PEEK interviendront dans l'évacuation de la chaleur dégagée. Dans ce cas, l'inertie thermique représentera environ 70% par rapport à la masse réactionnelle, conférant ainsi un caractère intrinsèquement sûr au réacteur. A partir des valeurs de température maximale atteinte et dans le cas d'un risque de déclenchement d'une réaction de décomposition, il est également possible d'évaluer le temps d'accès à la vitesse maximale de la réaction (*TMR*) le long de la ligne réactionnelle. Pour finir, l'utilisation du modèle de simulation précédemment évoqué offre la possibilité d'étudier le comportement dynamique du réacteur après une dérive de fonctionnement. Sous réserve de modification de l'ordre de grandeur des coefficients de transfert thermique en cas d'arrêt de l'écoulement, le simulateur a permis de reproduire l'évolution de la température du milieu réactionnel après une défaillance du système de refroidissement au cours d'une expérience mettant en oeuvre la réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium.

Ce travail qui aboutit donc à une première méthodologie d'étude en sécurité des réacteurs intensifiés continus, ouvre également de nombreuses perspectives. Deux axes nous semblent intéressants à privilégier : le développement de simulateurs adaptés pour décrire le comportement du réacteur en mode dégradé, et d'autre part le renforcement de l'aspect intrinsèquement plus sûr des réacteurs intensifiés continus lors des phases de conception de nouveaux types d'appareils.

En premier lieu, basé sur les observations et tests réalisés, un simulateur dédié à l'étude du mode dégradé pourrait être développé. En effet, le programme de simulation actuel, tel qu'il a été conçu, a montré de nombreux problèmes de convergence pour la description de certains scénarios de dérive. Il faudrait donc construire un modèle spécifique non plus défini par rapport à la nature de l'écoulement des fluides mais plutôt en fonction des transferts thermiques dans l'appareil, notamment lors des arrêts de circulation des fluides procédé et/ou utilité. En parallèle au développement de cet outil, une recherche plus poussée doit être menée afin de pouvoir caractériser et quantifier plus précisément les modes de transfert prenant place dans ce type de technologie. Pour accompagner ces deux projets, la mise en oeuvre d'expériences sur pilote semble, comme toujours, indispensable. Des essais à l'eau mais également sur des réactions exothermiques pourront être réalisés afin de comparer les performances des modèles face au comportement réel du réacteur en cas de dérive.

Enfin, un argument fort pour la dissémination de ces appareils dans le milieu industriel est le caractère intrinsèquement sûr du réacteur. Nous avons vu que pour le réacteur étudié dans ce travail, l'inertie thermique d'un certain nombre d'éléments constitutifs de l'appareil intervenait de façon conséquente pour réduire la température maximale atteinte en cas de dysfonctionnement. Il sera intéressant de renforcer cet aspect en intégrant les simulations en marche normale ou dégradée dès la phase de

conception de nouveaux appareils. Il apparaît que l'inertie thermique, mais aussi la possibilité de disposer de matériaux possédant une très grande conductivité thermique sont des pistes à privilégier. Cet aspect devra toutefois être concilié avec des considérations liées à la contrôlabilité de l'appareil. En effet, la dynamique très rapide de ce type de réacteur, du fait du faible en-cours, peut le rendre très délicat à piloter car moins robuste à des variations sur les paramètres d'entrée. L'objectif, en tenant compte de ces différents éléments (conduite en mode nominal et évolution en cas de dérive), sera alors de développer de nouvelles technologies intrinsèquement plus sûres en jouant sur les caractéristiques géométriques et technologiques des appareils (matériaux, structure de l'écoulement, architecture, ...) tout en conciliant les impératifs et contraintes d'une production industrielle.

BIBLIOGRAPHIE

Abel, O., A.Helbig, W.Marquardt, H.Zwick et T.Daszkowski, *Productivity optimization of an industrial semi-batch polymerization reactor under safety constraints*, Journal of Process Control, 10, 351-362, 2000.

Alos, M.A, J.M.Zaldivar, F.Strozzi, R.Nomen et J.Sempere, *Application of parametric sensitivity to batch process safety: theoretical and experimental studies*, Chemical Engineering Technology, 19, 222-232, 1996.

Bandelier, P., *Improvement of multifunctional heat exchangers applied in industrial processes*, Applied Thermal Engineering, Vol. 17, 777-788, 1997.

Barton, J. et R. Rogers, Chemical reaction hazards, ed. I.Chem.Engineers. 1997, Second edition, Rugby.

Benuzzi, A. et J.M.Zaldivar, *Safety of chemical batch reactors and storage tanks*, ed. Kluwer Academic Publishers. 1991.

BHR Group. Process Intensification Conferences. <http://www.bhrgroup.co.uk/confsite/pi01home.html>, 2006

Boodhoo, V.K. et R.J.Jachuck, *Application of Spinning Disc Technology for Process Intensification in the Chemical Process Industry*, in Processing by Centrifugation, ed. Kluwer Academic Publishers. 2001, 7-18, New York/London.

Boodhoo, K.V.K. et R.J.Jachuck, *Process intensification: spinning disk reactor styrene polymerisation*, Applied Thermal Engineering, 20, 1127-1146, 2000.

Bouhenchir, H., M.Cabassud et M.V.LeLann, *Predictive functional control for the temperature control of a chemical batch reactor*, Computers and Chemical Engineering, 30, 1141-1154, 2006.

Bouvet, P., *Nitration des composés aromatiques*, Techniques de l'Ingénieur, J5 720 - P1 - 10, 1995.

Brechtelsbauer, C., N.Lewis, P.Oxley et F.Ricard, *Evaluation of a spinning disc for continuous processing*, Organic Process Research & Development, 5, 65-68, 2001.

Brown, A.E.P., *Risk analysis: an investment in engineering*, Process Safety Progress, 18(2), 121-125, 1999.

- Bunch, P.R. et D.L.Watson, *Improving batch manufacturing process operations using mathematical programming based models*, 3rd International Conference on Foundations of Computer-Aided Process Operations, AIChE Symposium Series, Vol. 94, 204-209, 1998.
- Cabassud, M., P.Cognet, C.Gourdon et L.Prat, *Echangeurs multifonctionnels*, Rapport PRI-LGC2, 2004.
- C.Ccps, Center for Chemical Process Safety, *Guidelines for hazard evaluation procedure with worked examples*, AIChE, Second edition, 1992, New York.
- C.Ccps, Center for Chemical Process Safety, *Inherently safer chemical processes: a life cycle approach*, ed. D.A.Crowl. AIChE, 1996, New York.
- CEI 61882, Norme Internationale, Etude de danger et d'exploitabilité (études HAZOP) – Guide d'application, Première édition, Mai 2001
- Charpentier, J.C., *Process intensification by miniaturization*, Chemical Engineering Technology, 28(3), 255-258, 2005.
- Charpentier, J.C, *The triplet "molecular processes-product-process" engineering: the future of chemical engineering?*, Chemical Engineering Science, 57, 4467-4690, 2002.
- Commenge, J.M., F.Laurent, J.P.Corriou et M.Matlosz, *Intensification des procédés par microstructuration, Microfluidics/Microfluidique*, C.R. Physique, 5, 597-608, 2004.
- Cohen, W.C. et J.L.Spencer, *Determination of chemical kinetics by calorimetry*, Chemical Engineering Progress, Vol. 58, 12, 40-41, 1962.
- Costello, R.C., *Process intensification: think small*, Chemical Engineering, 27-31, April 2004.
- Dhanuka, V. R., V. C.Malshe, et S. B. Chandala, *Kinetics of the liquid phase esterification of carboxylic acids with alcohols in the presence of acid catalysts : Re-interpretation of published data*, Chemical Engineering Science, 32, 551-556, 1977.
- Décret n° 77- 1133 du 21 septembre 1977 pour l'application de la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 relative aux *Installations Classées pour la Protection de l'Environnement*, JO du 8 octobre 1977.
- Devatine A., L.Prat, P.Cognet, M.Cabassud, C.Gourdon et F.Chopard, *Process Intensification : Performances Evaluation of a new Concept « open Plate Reactor »*, 4th European Congress of Chemical Engineering, Grenade, Espagne, 21-25 Septembre 2003.
- Duh, Y.S., C.C.hsu, C.S. Kao et S.W.Yu, *Applications of reaction calorimetry in reaction kinetics and thermal hazard evaluation*, Thermochemica Acta, 285, 67-69, 1996.
- Eissen, M., A.Zogg et K.Hungerbühler, *The runaway scenario in the assessment of thermal safety: simple experimental access by means of the catalytic decomposition of H₂O₂*, Journal of Loss Prevention Process Ind., 16, 289-296, 2003.

- Elgue, S., L.Prat, M.Cabassud et J.Cézerac, *Optimisation of solvent replacement procedures according to economic and environmental criteria*, Chemical Engineering Journal, 117, 169-177, 2006.
- Fauske, H.K., *The reactive system screening tool (RSST): an easy, inexpensive approach to the DIERS procedure*, Process Safety Progress, Vol.17, 3, 190-195, 1998.
- Feliu, J.A., G.Iban, M.A.Alos, et J.J.Macias-Hernandez, *Match your process constraints using dynamic simulation*, Chemical Engineering Progress, 42-48, December 2003.
- Figueras, F. et B.Coq, *Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen-containing compounds on palladium*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 173, 223-230, 2001.
- Fisher, H.G., H.S.Forrest et S.S.Grossel, *Emergency Relief System Design Using DIERS Technology - The Design Institute for Emergency Relief Systems (DIERS) Project Manual*, Design Institute for Physical Property Data/AIChE Publisher, 1992.
- Fluiditec, www.fluiditec.ch, 2006.
- Fogler, H.S., *Elements of chemical reaction engineering*, ed. Pearson International. Fourth edition, 2006.
- Galvan, I.M., J.M.Zaldivar, H.Hernandez et E.Molga, *The use of neural networks for fitting complex kinetic data*, Computers & Chemical Engineering, Vol.20, 12, 1451-1465, 1996.
- Gear, C.W., *The simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations*, IEEE Transactions on Circuit Theory, CT-18 (1),89, 1971.
- Giovannini, B., *Guide méthodologique d'évaluation des dangers liés à la mise en oeuvre de réactions chimiques*, Rapport INERIS, Juin 2001.
- Giovannini, B., *Etude bibliographique relative au développement de réactions chimiques non contrôlées dans l'industrie*, Rapport INERIS, Juin 2000.
- Green, A., *Process intensification: the key to survival in global markets?*, Chemistry & Industry, 168-172, 2 March 1998.
- Grewer, T., D.J.Frurip et B.K.Harison, *Prediction of thermal hazards of chemical reactions*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 12, 391-398, 1999.
- Grewer, T, *Thermal hazards of chemical reactions*, ed. Elsevier, 1994, Amsterdam.
- Gupta, J.P., *Bhopal gas tragedy and its effects on process safety*, Journal of Loss Prevention Process Ind., editorial, 195-196, 2005.
- Gustin, J.L., *How the study of accident case histories can prevent runaway reaction accidents from recurring*, Trans IChemE, 2002, Vol. 80, Part B, 16-24.

- Gustin, J.L., *Méthodologie pour l'étude et le contrôle du risque d'emballage thermique dans l'industrie chimique*, Sécurité Sciences et Techniques, 14, 5-22, 1994.
- Gygax, R., *Thermal process safety, data assessment criteria measures*, ESCIS-Serie Booklet 8, 1993.
- Gygax, R., *Chemical Reaction Engineering for Safety*, Chemical Engineering Science, 43, 1759-1771, 1988.
- Haldar, R. et D.P.Rao, Experimental studies on parametric sensitivity of a batch reactor, Chemical Engineering & Technology, 15, 39-43, 1992.
- Heikkilä, A.M., *Inherent safety in process plant design, an index-based approach*, Dissertation for the degree of Doctor of Technology, Helsinki University of Technology, Finland, 8th May 1999.
- Hendershot, D.C., *An overview of inherently safer design*, 20th Annual CCPS International Conference Risk Management: The Path Forward, 2005.
- Hendershot, D.C., *Process minimization: making plants safer*, Chemical Engineering Progress, 35-40, January 2000.
- Hernandez, H., *Contribution à la simulation de systèmes chimiques orientée vers l'analyse de sécurité*, Thèse, U.T.C., Compiègne, 1987.
- Hindmarsh, A.C., *LSODE and LSODI, two new initial value ordinary differential equation solvers*, ACM-SIGNUM Newsletters, Vol. 15, No. 4, 10, 1980.
- Höhne, G., W.Hemminger et H.J.Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*, ed.Springer,1996.
- INSIDE, *The INSET Toolkit*, Warrington, Chesire, UK, AEA Technology, July 1997 (disponible sur Internet, site de AEA Technology à <http://www.aeat-safety-and-risk.com> en Octobre 2006)
- Jachuk, R.J., *Process intensification for responsive processing*, Trans IChemE, 80, Part A, 233-238, April 2002.
- Jachuk, R.J., C.Ramshaw, K.Boodhoo et J.C.Dalgleish, Process intensification: the opportunity presented by spinning disc reactor technology, IChemE Symposium Series, 141, 1997.
- Jachuk, R.J., J.Lee, D.Kolokotsa, C.Ramshaw, P.Valachis and S.Yanniotis, Process intensification for energy saving, Applied Thermal Engineering, Vol. 17, (8-10), 861-867, 1997.
- Jähnisch, K., V.Hessel, H.Löwe et M.Baerns, *Chemistry in microstructured reactors*, Angewandte Chemie International Edition, 43, 406-446, 2004.
- Jones, J.K. et J.A.Liles, *The next step in improving process design productivity, Data Bas Implementation and Application*, AIChE Symposium Series, Vol. 79, 51-58, 1983.
- Keller, G.E. et P.F.Bryan, *Process engineering : moving in new directions*, Chemical Engineering Progress, 41-50, January 2000.

- Khan, F.I. et P.R.Amyotte, *How to make inherent safety practice a reality*, Canadian Journal of Chemical Engineering, 81, 2-16, 2003.
- Khan, F.I. et A.Abbasi, *Techniques and methodologies for risk analysis in chemical process industries*, Journal of Loss Prevention Process Ind., 11, 261-277, 1998.
- Kletz, T.A., *Accident investigation: Keep asking "why?"*, Journal of Hazardous Materials, 130, 69-75, 2006.
- Kletz, T.A., *Learning from accidents*, ed. Butterworths. 2001, Oxford.
- Kletz, T.A., *Make plants inherently safe*, Hydrocarbon Processing, 172-180, September 1985.
- Kletz, T.A., "What you don't have, Can't Leak", Chemistry and Industry, 287-292, May 1978.
- Kolb, H.C., R.C.Kanamarlapudi, P.F.Richardson et G.Khan, *Modified safe and efficient process for the environmentally friendly synthesis of imidoesters*, Unites States Patent, US 2003/0153728 A1, August 2003.
- Kulkarni, A.S., *Liquid phase catalytic transfer hydrogenation of aromatic nitro compounds on perovskites prepared by microwave irradiation*, Applied Catalysis A: General, 252, 225-230, 2003.
- Kumpinsky, E., *A method to determine heat-transfer coefficient in a heat-flow reaction calorimeter*, Thermochemica Acta, 289, 351-366, 1996
- Künzle, N., J.W.Soler et A.Baiker, *Continuous enantioselective hydrogenation in fixed-bed reactor : towards process intensification*, Catalysis Today, 79-80, 503-509, 2003.
- Larousse, *Petit Larousse illustré*, 2005.
- Laurent, A., *Sécurité des procédés chimiques*, ed. Tec & Doc. 2003, Lavoisier.
- Lees, F.P., *Loss Prevention in the Process Industries*, ed. Butterworth and Heinemann. 2001a, Vol.1, Second edition, Oxford.
- Lees, F.P., *Loss Prevention in the Process Industries*, ed. Butterworth and Heinemann. 2001b, Vol.3, Second edition, Oxford.
- Lerena, P., W.Weherner, H.Weber et F.Stoessel, *Assessment of hazards linked to accumulation in semi-batch reactors*, Thermochemica Acta, Vol. 289(2), 127-142, 1996.
- Lin, K.F. et I.L.Wu, *Performance of an adiabatic controlled cycled stirred tank reactor*, Chemical Engineering Science, 36, 435-444, 1981.
- Lo, S.N. et A.Cholette, *Experimental Study on the Optimum Performance of an Adiabatic MT Reactor*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 50, 71-80, 1972.
- Luo L., D.Tondeur et A.Gruss, *Intensification des transferts et conception des échangeurs multi-échelles*, Congrès Français de Thermique, Grenoble, 3-6 juin 2003.

- Mac Cabe, W.L., J.C.Smith et P.Harriott, *Unit bopérations of chemical engineering*, ed. McGraw-Hill, 1993, New York.
- MacGovern, S., H. Gadre, C.S. Pai, W. Mansfield, S. Pau, et R.S. Besser, *Catalyst-Trap Microreactor for Hydrogenation of a Pharmaceutical Intermediate*, Proceedings of the 2006 Spring Meeting, American Institute of Chemical Engineers, 2006.
- Mackley, M., *Process and product innovation*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 78, 94-97, 2003.
- Maestri, F. et R. Rota, *Thermally safe of liquid-liquid semibatch reactors. Part II: Single diffusion controlled reactions with arbitrary reaction order*, Chemical Engineering Science, 60, 5590-5602, 2005.
- March, J., *Advanced organic chemistry*, ed. John Wiley and Sons. 3rd Edition, 1985, New York.
- Maria, G. et E. Heinzle, *Kinetic system identification by using short-cut techniques in early safety assessment of chemical processes*, Journal of Loss Prevention Process Ind., 11, 187-206, 1998.
- Marion, P. et Rhodia Chimie, *Continuous Ni/low Al catalysed hydrogenation of aromatic nitro compounds*, US Patent US 6,423,872 B2, 2002.
- Marion, P. et Rhodia Services, *Hydrogénation continue de composés nitrés aromatiques utilisant un catalyseur à faible teneur en aluminium*, Brevet France, 2807036, 2000.
- Martel, B., *Guide d'analyse du risque chimique*, ed. Dunod, 1997.
- Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie, *Technologie et sécurité industrielle : éléments de prospective*, Synthèse du Rapport INERIS et Groupe CM International, Mai 2003.
- Mohapatra, S.K., S.U.Sonavane, R.V.Jayaram et P.Selvam, *Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation of aromatic nitro and carbonyl compounds over cobalt(II) substituted hexagonal mesoporous aluminophosphate molecular sieves*, Tetrahedron Letters, 43, 8527-8529, 2002.
- Molga, E. et R.Cherbanski, *Catalytic reaction performed in the liquid-liquid system at batch and semi-batch operating mode*, Catalysis Today, 66, 325-333, 2001.
- Mukesh, D., *Succeed at process development*, Chemical Engineering Progress, 24-26, 1999.
- Ni, X.W., A.Fitchand, P.Webster, *From a maximum to most efficient production using a continuous oscillatory baffled reactor*, Centre for Oscillatory Baffled Reactor Applications (COBRA), Chemical Engineering, School of Engineering and Physical Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh, EH144AS, UK, 2004.
- Ni, X.W., M.R.Mackley, A.P.Harvey, P.Stonestreet, M.H.I.Baird et N.V.Rama Rao, *Mixing through oscillations and pulsations – a guide to achieving process enhancements in the chemical and process industries*, Trans IChemE, 81, 373-383, March 2003.

- Nii, S. et F.Kawaizumi, *A novel method to separate organic compounds through ultrasonic atomization*, Proceedings of the 1st International Conference on Sustainable (Bio)Chemical and Process Technology, Delft, The Netherlands, 99-104, 27-29 Septembre 2005.
- Nogent, H. et X. Le Tacon, *The differential reaction calorimeter: a simple apparatus to determine reaction heat*, heat transfer value and heat capacity, Journal of Loss Prevention Process Ind., 15, 445-448, 2002.
- Nogent, H. et X. Le Tacon, *The differential reaction calorimeter: examples of use*, Journal of Loss Prevention Process Ind., 16, 133-139, 2003.
- Oxley, P., C.Brechtelsbauer, F.Ricard, N.Lewis et C.Ramshaw, *Evaluation of spinning disc reactor technology for the manufacture of pharmaceuticals*, Industrial Engineering Chemical Research, 39, 2175-2182, 2000.
- Papadaki, M., H.P.Nawada, J.Gao, A.Fergusson-Rees et M.Smith, *Isothermal calorimetry: Impact of measurements error on heat of reaction and kinetic calculations*, Journal of Hazardous Materials, In Press, disponible en ligne le 6 juillet 2006.
- Peczalski, R. et M.Laurent, *Outils simplifiés de calcul*, Techniques de l'Ingénieur, F2 005, 2001.
- Perry, R.H., D.W.Green et J.O.Maloney, *Perry's Engineers' Handbook*, MacGraw-Hill Professional, 1997.
- Phillips, C.H., G.Lausche et H.Peerhossaini, *Intensification of batch chemical processes by using integrated chemical reactor heat-exchangers*, Applied Thermal Engineering, Vol. 17, 809-824, 1997.
- Prat, L., A.Devatine, P.Cognet, M.Cabassud et C.Gourdon, *Performance of a novel concept 'open plate reactor' applied to highly exothermic reactions*, Chemical Engineering & Technology, 28(9), 1028-1034, 2005.
- Ramshaw, C., *Process Intensification: potential impact on the chemical industry*, Spec. Publ. R. Soc. Chem., 2001, Vol. 260.
- Ramshaw, C., *The incentive for process intensification*, Proceedings of the 1st International Conference on Process Intensification for the Chemical Industry, ed. BHR Group. 1995, London
- Ramshaw, C., *"Hige" Distillation – An example of Process Intensification*, The Chemical Engineer, 389, 13-14, 1983.
- Rapport de l'Inspection Générale de l'Environnement, Usine de la Société Grande Paroisse à Toulouse, Accident du 21 Septembre 2001, Affaire n°IGE/01/034, 24 Octobre 2001.
- Read, C., *Start to improve batch operation*, Chemical Engineering Progress, 69-74, January 2000.
- Regenass, W., *The development of heat flow calorimetry as a tool for process optimization and process safety*, Journal of Thermal Analysis, 49, 1661-1675, 1997.
- Riesen, R. et B. Grob, *Reaction calorimetry in chemical process development*, Swiss Chem, 7(5), 39-43, 1985.

- Salvi, O. et B.Debray, *A global view on ARAMIS, a risk assessment methodology for industries in the framework of the Seveso II directive*, Journal of Hazardous Materials, 30(3), 187-199, 2006.
- Serra, E., R.Nomen et J. Sempere, *Maximum Temperature attainable by runaway of synthesis reaction in semi-batch processes*, Journal of Loss Prevention Process Ind., 10(4), 211-215, 1997.
- Snee, T.J., C.Barcons, H.Hernandez, et J.M.Zaldivar, *Characterisation of an exothermic reaction using adiabatic and isothermal calorimetry*, Journal of Thermal Analysis, Vol.38, 2729-2747, 1992.
- Singh, J., *Assessing semi-batch reaction hazards*, The Chemical Engineer, 21-25, 25 February 1993.
- Siirola, J.J, *An Industrial Perspective on Process Synthesis*, AIChE Symposium Series, 91(304), 22-233, 1995.
- Stankiewicz, A., *Reactive separation for process intensification: an industrial perspective*, Chemical Engineering and Processing, 42, 137-144, 2003a.
- Stankiewicz, A., *Re-engineering the chemical processing plant, process intensification*, ed. M.Dekker, 2003b.
- Stankiewicz, A. et J.A., Moulinj, *Process Intensification, Industry Engineering Research*, 41, 1920-1924, 2002.
- Stankiewicz, A., *Process Intensification in in-line monolithic reactor*, Chemical Engineering Science, 56, 359-364, 2001.
- Stankiewicz, A.I. et J.A.Moulijn, *Process Intensification : transforming chemical engineering*, Chemical Engineering Progress, 22-33, Janvier 2000.
- Steinbach, J., *Safety Assessment for Chemical Process*, ed. Wiley-VCH. 1999, Weinheim.
- Stehlik, P., P.Martinak et L.Havlen, *Improved process and equipment design in relation to waste to energy systems*, IT3 Conference, Philadelphia, PA, 14-18 May 2001.
- Stoessel.F., *Newsletter 2006-1: Sécurité thermique des procédés*, Institut Suisse de Promotion de la Sécurité, Newsletter 2006-1, www.swissi.ch
- Stoessel, F., *Application of reaction calorimetry in chemical engineering*, Journal of Thermal Analysis, 49, 1677-1688, 1997.
- Stoessel, F., "What is your thermal risk?", Chemical Engineering Progress, 68-75, Octobre 1993.
- Stonestreet, P. et P.M.J.Van Der Veecken, *The effects of oscillatory flow and bulk flow components on residence time distribution in baffled tube reactors*, Trans I ChemE, Part A, 77, 671-684, November 1999.
- Suardin, J., *The integration of Dow's Fire and Explosion index into process design and optimization to achieve an inherently safer design*, Thesis, Master of Science, Texas A&M University, August 2005.
- Taber, R.E. et D.R.Hawkinson, *Fluid mixing device*, US Patent 2894732, 1959.

Tixier, J., G. Dusserre, O.Salvi et D.Gaston, *Review of 62 risk analysis methodologies of industrial plants*, Journal of Loss Prevention Process Ind., 15, 291-303, 2002.

Toulouse, C., *Conduite Optimale sous contraintes de Sécurité des réacteurs batch ou alimentés de chimie fine*, Thèse, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse, 1999.

Townsend, D.I. et J.C. Tou, Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter, Thermichimica Acta, 37, 1-30, 1980.

Trambouze P. et J.P.Euzen, *Les réacteurs chimiques, de la conception à la mise en œuvre*, ed. TECHNIP. 2002, Paris.

Tsouris, C. et J.V.Procelli, *Process Intensification – Has its time finally come?*, Chemical Engineering Progress, 50-55, Octobre 2003.

Tuna, L.D., *Identification of potential thermal runaways using small scale thermal analytical techniques*, Journal of Thermal Analysis, 49, 1689-1697, 1997.

Ubrich, O. et F.Stoessel, *Optimizing thermal safety for a catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds*, 30th Annual Conference on Thermal Analysis and Applications, ed. Kiciba K.J., NATAS, 2002.

Ubrich, O., B.Srinivasan, P.Lerena, D.Bonvin et F.Stoessel, *The use for on-line optimisation of isothermal semi-batch reactors*, Chemical Engineering Science, 56, 5147-5156, 2001.

Ubrich, O., B.Srinivasan, P.Lerena, D.Bonvin, F.Stoessel, *Optimal feed profile for a second order reaction in a semi-batch reactor under safety constraints: Experimental studies*, Journal of Loss Prevention Process Ind., 12, 485-493, 1999.

Union des Industries Chimiques, *Sécurité des installations – Méthodologie de l'analyse des risques*, Les cahiers de sécurité, cahier n°13. 1998, Paris.

Union des Industries Chimiques et Ministère de l'Environnement, *Retour d'expériences – Chimie Fine - Recommandations*, Mai 1996.

Union des Industries Chimiques, *Sécurité des procédés – la prévention des emballements de réaction*, Les cahiers de sécurité, cahier n°12. 1992, Paris.

Vince, A.S., *Etat de l'art des méthodes expérimentales de risque de l'emballage thermique*, Rapport INERIS, Juin 2000.

Walpot, J.I., *TNO's work on intensification: practical examples*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 78, 236-240, 2003.

Xi, X., Y.Liu, J.Shi et S.Cao, *Palladium complex of poly(4-vinylpyridine-co-acrylic acid) for homogeneous hydrogenation of aromatic nitro compounds*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 192, 1-7, 2003.

Xu, S., X.Xi, J.Shi et S.Cao, *A homogeneous catalyst made of poly(4-vinylpyridine-co-N-vinylpyrrolidone)-Pd(0) complex for hydrogenation of aromatic nitro compounds*, Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 160, 287-292, 2000.

Yarbro, S.L. et S.Schreiber, *Using process intensification in the actinide processing industry*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 78, 254-259, 2003.

Zaldivar, J.M.; H.Hernandez, E.Molga, I.M.Galvan et F.Panetsos, *The use of neural networks for the identification of kinetic functions of complex reactions*, Proceedings of the 3rd European Symposium on Computer Aided Process Engineering, ESCAPE 3, Graz, Austria, 5-7 July, 1993.

Zhang, J. et R. Smith, *Design and optimisation of batch and semi-batch reactors*, Chemical Engineering Science, 59, 459-478, 2004.

Zogg, A., F. Stoessel, U.Fischer et K.Hungerbühler, *Isothermal reaction calorimetry as a tool for kinetic analysis*, Therchimica Acta, 419, 1-17, 2004.

Zaldivar, J.M., Hernandez, H., Molga, E., & Galvan, I.M. & Panetsos, F. (1993) *Proceedings of the Third european symposium on computer aided process engineering, ESCAPE-3, July 5-7, Graz, Austria* (pp. 42-46).

NOMENCLATURE

ABREVIATIONS

DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	Echangeur de chaleur
FU	Fluide utilité
MTSR	Température maximale de la réaction de synthèse
P	Pompe
PID	Process & Instrumenting Diagram
PR	Plaque de réaction
PT	Plaque de transition
PS	Plaque sandwich
PU	Plaque utilité
R ₁	Réactif 1
R ₂	Réactif 2
TMR	Temps d'accès à la vitesse maximale de la réaction en régime adiabatique
UIC	Union des Industries Chimiques
VC	Clapet anti-retour
VM	Vanne manuelle
VRP	Vanne de régulation pneumatique
VP	Vanne à pointeau

NOTATIONS

Lettres romaines

<i>A</i>	Aire d'échange	[m ²]
<i>C</i>	Concentration	[mol.l ⁻¹]
<i>C_p</i>	Capacité calorifique	[J.(kg.K) ⁻¹]
<i>C_{p,r}</i>	Capacité calorifique du milieu réactionnel	[J.(kg.K) ⁻¹]
<i>d</i>	Débit molaire d'addition	[mol.s ⁻¹]
<i>D_h</i>	Diamètre hydraulique	[m]
<i>dm</i>	Débit massique	[kg.s ⁻¹]
<i>dv</i>	Débit volumique d'addition	[l.s ⁻¹]
<i>E_a</i>	Energie d'activation	[J.mol ⁻¹]
<i>g</i>	Accélération de l'apesanteur	[m.s ⁻²]
<i>h</i>	Coefficient global d'échange thermique	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
<i>Hr</i>	Fonction d'acidité	[-]

k	Constante cinétique (unité variable selon la loi cinétique)	[]
k^0	Facteur pré-exponentiel (unité variable selon la loi cinétique)	[]
M	Masse molaire	[g.mol ⁻¹]
m	Masse	[kg]
m_r	Masse réactionnelle	[kg]
n	Nombre de moles	[mol]
P	Pression	[bar]
p	Paramètre cinétique (unité variable selon la loi cinétique)	[]
Qp	Puissance thermique dégagée côté procédé	[W]
Qr	Puissance thermique dégagée côté utilité	[W]
Qu	Puissance thermique dégagée par la réaction	[W]
r	Vitesse de réaction	[mol.L ⁻¹ .s ⁻¹]
R	Constante des gaz parfaits	[J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
S	Surface d'échange	[m ²]
T	Température	[K]
Td	Température de décomposition	[K]
$Té$	Température d'ébullition	[K]
Tf	Température de fusion	[K]
Tj	Température de la double enveloppe	[K]
$Tmax$	Température au maximum du pic de décomposition	[K]
$Tonset$	Température de début de décomposition	[K]
$Tpé$	Température du point éclair	[K]
Tr	Température du milieu réactionnel	[K]
t	Temps	[s]
U	Coefficient d'échange thermique [RC1]	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
V	Volume	[l]
Vr	Volume réactionnel	[l]
X	Conversion molaire	[%]
xm	Fraction massique	[%]
x_{sul}	Fraction molaire d'acide sulfurique	[%]

Lettres grecques

ρ	Masse volumique	[g.cm ⁻³]
μ	Viscosité dynamique	[m.Pa.s]
λ	Conductivité thermique	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
ΔH_{dec}	Enthalpie de décomposition	[J.mol ⁻¹]
ΔH_{mel}	Enthalpie de mélange	[J.mol ⁻¹]
ΔHr	Enthalpie de réaction	[J.mol ⁻¹]
ΔTad	Elévation de température adiabatique	[K]
ΔTu	Variation de température côté utilité	[K]

Indices

<i>acp</i>	Acide propionique
<i>anhp</i>	Anhydride propionique
<i>bib</i>	Sources bibliographiques
<i>c</i>	Coulée
<i>cat</i>	Catalyseur
<i>cat₁</i>	Catalyseur 1
<i>cat₂</i>	Catalyseur 2
<i>d</i>	Décomposition
<i>dec</i>	Décomposition
<i>dr</i>	Dérive
<i>j</i>	Double-enveloppe
<i>max</i>	Maximum
<i>mel</i>	Mélange
<i>p</i>	Procédé
<i>propB</i>	Propionate de butyle
<i>r</i>	Réaction
<i>Rot</i>	Rotation
<i>s</i>	Solide
<i>sul</i>	Acide sulfurique
<i>u</i>	Utilité
<i>2b</i>	2-Butanol

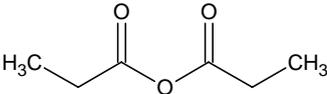
FICHES PRODUITS

Référence : Fiche n° 1

Emetteur : W.B

ANHYDRIDE PROPIONIQUE

DESIGNATIONS

Formules Brutes :	$C_6H_{10}O_3 - (CH_3CH_2CO)_2O$
Famille chimique :	Anhydrides
Formule semi développée plane :	
Synonymes :	Anhydride propanoïque, Anhydride méthylacétique
Dénomination anglaise :	Propionic anhydride
Numéro CAS :	123-62-6
Numéro CE :	607-010-00-X
Numéro INDEX :	607-010-00-X
Numéro ICSC :	0558
Numéro RTECS :	UF9100000
Numéro ONU :	2496

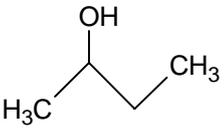
CARACTERISTIQUES

CORROSION

Etat à 20 °C et 1 atm	Liquide	Matériaux préconisés
Couleur	Incolore	Matériaux prohibés
Odeur	Désagréable	

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

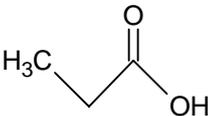
	Notations	Données	Unités	Références - Commentaires
Masse molaire	M	130,14	$g \cdot mol^{-1}$	[1] - [2] - [3]
Masse volumique (20°C)	ρ	1,015	$g \cdot cm^{-3}$	
Viscosité dynamique (20°C)	μ	1,144	$m \cdot Pa \cdot s$	
Point de fusion	T_f	- 45	°C	
Point d'ébullition (1 atm)	T_e	167	°C	
Température critique	T_c	349,85	°C	
Pression critique	P_c	32,2724	atm	
Volume critique	V_c	396	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	
Capacité calorifique	C_p (liq)	1.806	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	À 25°C - [2]
Chaleur de formation	$\Delta_f H^\circ$ (liq)	-679.1	$kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f H^\circ$ (gaz) = -626.5 - [2] - 298.15K
Chaleur de vaporisation	$\Delta_{vap} H^\circ(t_{éb})$	41.7	$kJ \cdot mol^{-1}$	[2]
Chaleur de combustion	$\Delta_c H^\circ$	3111	$kJ \cdot mol^{-1}$	[2] - 23.91 $kJ \cdot g^{-1}$
Tension de vapeur à 25 °C	T_v	0.45	kPa	
Densité des vapeurs (air=1)		4.4		
COMBUSTION				
Point d'éclair	$T_{pé}$	63	°C	[2]
Température d'auto-inflammation	T_{AI}	285	°C	[2]

Référence : Fiche n°2		Emetteur : W.B		
2-BUTANOL				
DESIGNATIONS				
Formules Brutes :	$C_4H_{10}O - CH_3(CHOH)C_2H_5$			
Famille chimique :	Alcool			
Formule semi développée plane :				
Synonymes :				
Dénomination anglaise :	Alcool butylique secondaire Sec-butyl alcohol			
Numéro CAS :				
Numéro CE :	78-92-2			
Numéro INDEX :	603-004-00-6			
Numéro ICSC :				
Numéro RTECS :	0112			
Numéro ONU :	EO1750000 1120			
CARACTERISTIQUES		CORROSION		
Etat à 20 °C et 1 atm	Liquide	Matériaux préconisés		
Couleur	Incolore	Matériaux prohibés		
Odeur	Forte odeur d'alcool			
PROPRIETES THERMODYNAMIQUES				
	Notations	Données	Unités	Références - Commentaires
Masse molaire	M	74.121	$g \cdot mol^{-1}$	[2]
Masse volumique (20°C)	ρ	0.8063	$g \cdot cm^{-3}$	
Viscosité (25°C)	μ	3.10	$m \cdot Pa \cdot s$ (c.p)	
Point de fusion	T_f	- 88.5	°C	
Point d'ébullition (1 atm)	T_e	99.51	°C	
Température critique	T_c	263.2	°C	
Pression critique	P_c	4.202	MPa	
Volume critique	V_c	269	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	
Capacité calorifique	C_p (liq)	2.656	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	À 25°C - [2] - C_p (gaz) = 112.7 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Chaleur de formation	$\Delta_f H^\circ$ (liq)	-342.6	$kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f H^\circ$ (gaz) = --[2] - 298.15K
Chaleur de fusion	$\Delta_{fus} H^\circ(t_{fus})$	5.97	$kJ \cdot mol^{-1}$	[2]
Chaleur de vaporisation	$\Delta_{vap} H^\circ(t_{eb})$	40.75	$kJ \cdot mol^{-1}$	[2] - $\Delta_{vap} H^\circ(25^\circ C) = 49.72 kJ \cdot mol^{-1}$
Chaleur de combustion	$\Delta_c H^\circ$	2661	$kJ \cdot mol^{-1}$	[2] - 35.90 $kJ \cdot g^{-1}$
Tension de vapeur à 25 °C	T_v	2.32	kPa	
Densité des vapeurs (air=1)		2.6		
Solubilité	Très soluble dans l'eau			[2]
COMBUSTION				
Point d'éclair	$T_{pé}$	24	°C	[2]
Température d'auto-inflammation	T_{AI}	405	°C	[2]

Référence : Fiche n°3

Emetteur : W.B

ACIDE PROPIONIQUE**DESIGNATIONS**

Formules Brutes : Famille chimique :	$C_3H_6O_2$ acide
Formule semi développée plane :	
Synonymes : Dénomination anglaise :	Acide propanoïque, acide ethylformique, acide méthylacétique
Numéro CAS :	
Numéro CE :	79-09-4
Numéro INDEX :	607-089-00-0
Numéro ICSC :	
Numéro RTECS :	0806
Numéro ONU :	UE5950000 1848

CARACTERISTIQUES**CORROSION**

Etat à 20 °C et 1 atm	Liquide huileux	Matériaux préconisés	
Couleur	Incolore	Matériaux prohibés	
Odeur	âcre		

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

	Notations	Données	Unités	Références - Commentaires
Masse molaire	M	74.079	$g \cdot mol^{-1}$	[2]
Masse volumique (20°C)	ρ	0.99	$g \cdot cm^{-3}$	
Viscosité (25°C)	μ		$m \cdot Pa \cdot s$ (c.p)	
Point de fusion	T_f	-21	°C	
Point d'ébullition (1 atm)	T_e	141	°C	
Température critique	T_c		°C	
Pression critique	P_c		MPa	
Volume critique	V_c		$cm^3 \cdot mol^{-1}$	
Capacité calorifique	C_p (liq)		$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	[2]
Chaleur de formation	$\Delta_f H^\circ$ (liq)		$kJ \cdot mol^{-1}$	
Chaleur de fusion	$\Delta_{fus} H^\circ(t_{fus})$		$kJ \cdot mol^{-1}$	[2]
Chaleur de vaporisation	$\Delta_{vap} H^\circ(t_{eb})$		$kJ \cdot mol^{-1}$	[2]
Chaleur de dissolution				
Chaleur de combustion	$\Delta_c H^\circ$		$kJ \cdot mol^{-1}$	[2]
Chaleur de polymérisation				
Tension de vapeur à 20 °C	T_v	390	Pa	
Densité des vapeurs (air=1)		2.6		
Solubilité		Très bonne dans l'eau		[2]

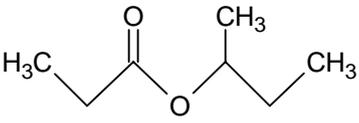
COMBUSTION

Point d'éclair	$T_{pé}$	54	°C	[2]
Température d'auto-inflammation	T_{AI}	485	°C	[2]

Référence : Fiche n°4

Emetteur : W.B

PROPIONATE DE BUTYL**DESIGNATIONS**

Formules Brutes : Famille chimique :	$C_4H_{14}O_2$ - $C_2H_5COOC_4H_9$ Ester
Formule semi développée plane :	
Synonymes : Dénomination anglaise :	Butyl propionate
Numéro CAS :	
Numéro CE :	590-01-2
Numéro INDEX :	607-029-00-3
Numéro ICSC :	
Numéro RTECS :	
Numéro ONU :	UE8245000 1914

CARACTERISTIQUES**CORROSION**

Etat à 20 °C et 1 atm	Liquide	Matériaux préconisés	
Couleur	Incolore	Matériaux prohibés	
Odeur	caractéristique		

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

	Notations	Données	Unités	Références - Commentaires
Masse molaire	M	130.185	$g \cdot mol^{-1}$	[2]
Masse volumique (20°C)	ρ	0.8754	$g \cdot cm^{-3}$	
Viscosité (25°C)	μ		$m \cdot Pa \cdot s$ (c.p)	
Point de fusion	T_f	-89	°C	
Point d'ébullition (1 atm)	T_e	146.8	°C	
Température critique	T_c	321.5	°C	
Pression critique	P_c		MPa	
Volume critique	V_c		$cm^3 \cdot mol^{-1}$	
Capacité calorifique	C_p (liq)		$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	
Chaleur de formation	$\Delta_f H^\circ$ (liq)		$kJ \cdot mol^{-1}$	
Chaleur de fusion	$\Delta_{fus} H^\circ(t_{fus})$		$kJ \cdot mol^{-1}$	
Chaleur de vaporisation	$\Delta_{vap} H^\circ(t_{éb})$		$kJ \cdot mol^{-1}$	
Chaleur de dissolution				
Chaleur de combustion	$\Delta_c H^\circ$		$kJ \cdot mol^{-1}$	
Chaleur de polymérisation				
Tension de vapeur à 20 °C	T_v	0.38	kPa	
Densité des vapeurs (air=1)		4.5		
Solubilité	Un peu soluble dans l'eau			[2]
COMBUSTION				
Point d'éclair	$T_{pé}$	32	°C	[2]
Température d'auto-inflammation	T_{AI}	426	°C	[2]

Référence : Fiche n°5

Emetteur : W.B

ACIDE SULFURIQUE**DESIGNATIONS**

Formules Brutes :	H_2SO_4
Famille chimique :	Acide
Formule semi développée plane :	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Synonymes :	
Dénomination anglaise :	
Numéro CAS :	7664-93-9
Numéro CE :	
Numéro INDEX :	
Numéro ICSC :	
Numéro RTECS :	
Numéro ONU :	

CARACTERISTIQUES**CORROSION**

Etat à 20 °C et 1 atm	Liquide	Matériaux préconisés	
Couleur	Incolore	Matériaux prohibés	
Odeur	caractéristique		

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

	Notations	Données	Unités	Références - Commentaires
Masse molaire	M	98,07	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	[2]
Masse volumique (20°C)	ρ	1,84	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
Viscosité (25°C)	μ	-	$\text{m}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$ (c.p)	
Point de fusion	T_f	10	°C	
Point d'ébullition (1 atm)	T_e	290	°C	
Température critique	T_c		°C	
Pression critique	P_c		MPa	
Volume critique	V_c		$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	
Capacité calorifique	C_p (liq)		$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	
Chaleur de formation	$\Delta_f H^\circ$ (liq)		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Chaleur de fusion	$\Delta_{fus} H^\circ(t_{fus})$		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	[2]
Chaleur de vaporisation	$\Delta_{vap} H^\circ(t_{eb})$		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	[2]
Chaleur de dissolution				
Chaleur de combustion	$\Delta_c H^\circ$		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	[2]
Chaleur de polymérisation				
Tension de vapeur à 20 °C	T_v		kPa	
Densité des vapeurs (air=1)				
Solubilité				
COMBUSTION				
Point d'éclair	T_{pe}	-	°C	[2]
Température d'auto-inflammation	T_{AI}		°C	[2]

DOSAGE

Dosage

Les différentes publications mentionnent la chromatographie en phase gazeuse pour l'analyse des échantillons. Il s'agit d'une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinités des substances à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe et l'autre mobile. Dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, les composés du mélange à analyser sont entraînés par le flux de la phase mobile gazeuse à travers la phase stationnaire liquide. L'échantillon à analyser est vaporisé puis injecté dans la colonne, la phase mobile ne servant qu'à entraîner les solutés.

Pour certaines de nos expériences, nous avons eu recours à l'utilisation de cette méthode d'analyse. Le mélange à analyser contient les réactifs et produits relatifs à la réaction d'estérification : le 2-butanol, l'anhydride propionique, l'acide propionique et le propionate de butyle. De plus les échantillons prélevés au cours des expériences contiennent dans certain cas des traces d'acides sulfurique.

Gaz vecteur

Il s'agit d'un gaz inerte. La colonne est balayée par de l'hélium à un débit de $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Injection

L'échantillon liquide est vaporisé instantanément avant d'être introduit dans la colonne. La température de l'injecteur doit être supérieure de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ au moins à la température d'ébullition du composé le moins volatil. L'acide sulfurique ayant la température d'ébullition la plus importante (égale à $290 \text{ }^\circ\text{C}$), la température de l'injecteur est fixée à $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Four

Le four subit une rampe de température afin d'optimiser le temps d'analyse sans toutefois empiéter sur la séparation des pics chromatographiques. La rampe de température est de $5,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Le temps d'analyse total est de 14 minutes.

Détecteur

Le détecteur utilisé est à ionisation de flamme, relativement sensible et adapté aux composés organiques.

Colonne

Il s'agit d'une colonne capillaire de 30 mètres de longueur et $0,32 \text{ mm}$ de diamètre et dont l'épaisseur du film est de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$. La colonne est polaire afin d'analyser des composés de même nature.

Etalon interne

Pour les analyses, nous avons utilisé l'acétate d'éthyle comme étalon interne.

Méthode

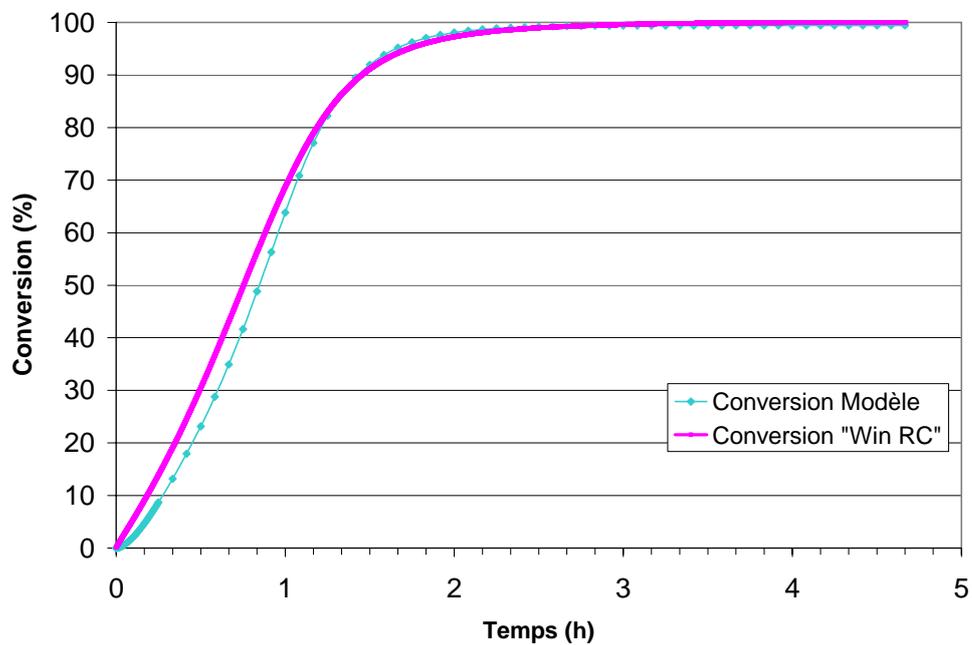
Les principales caractéristiques de la méthode sont résumées dans le tableau. Les détails sont disponibles en annexe.

Tableau 1.1. Caractéristiques de la méthode de chromatographie en phase gazeuse

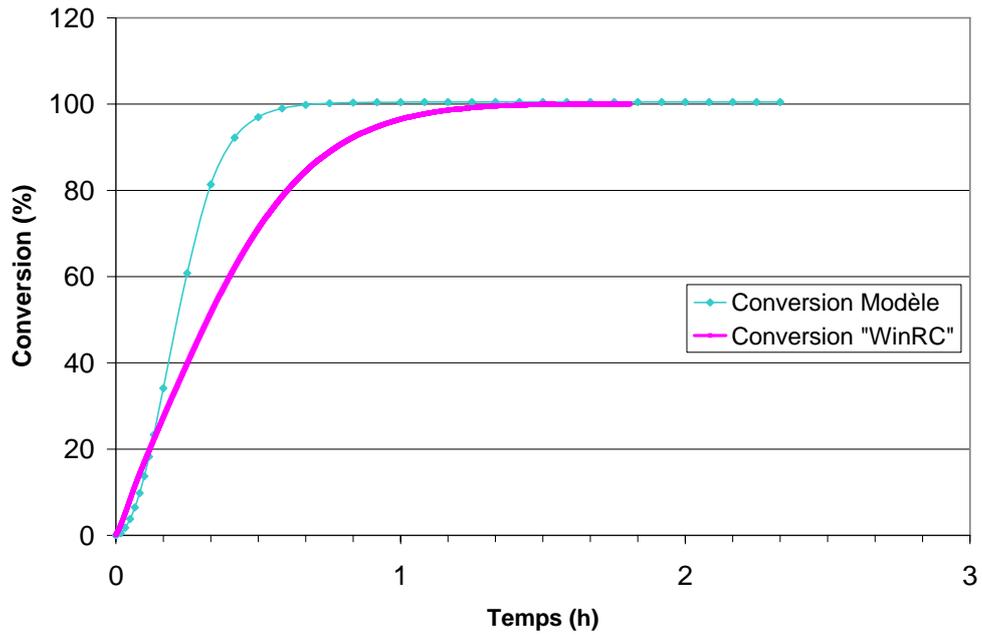
Type	Thermo Finnigan Trace GC
Colonne	Nukol grafted by poly(ethylene glycol) / 30m*0,32*1µm
Injecteur	250°C / Split 12mL.min ⁻¹ / Ratio 10
Détecteur	FID / 275°C
Gaz vecteur	He : 1,2mL.min ⁻¹ <u>H₂</u> : 35mL.min ⁻¹ <u>Air</u> : 350mL.min ⁻¹
Caractéristique de l'injection	Automatical pass / Injection volume : 1µL / Rinsing : 3 times
Etalon interne	Acetate d'éthyle

VALIDATION DU MODELE CINETIQUE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION

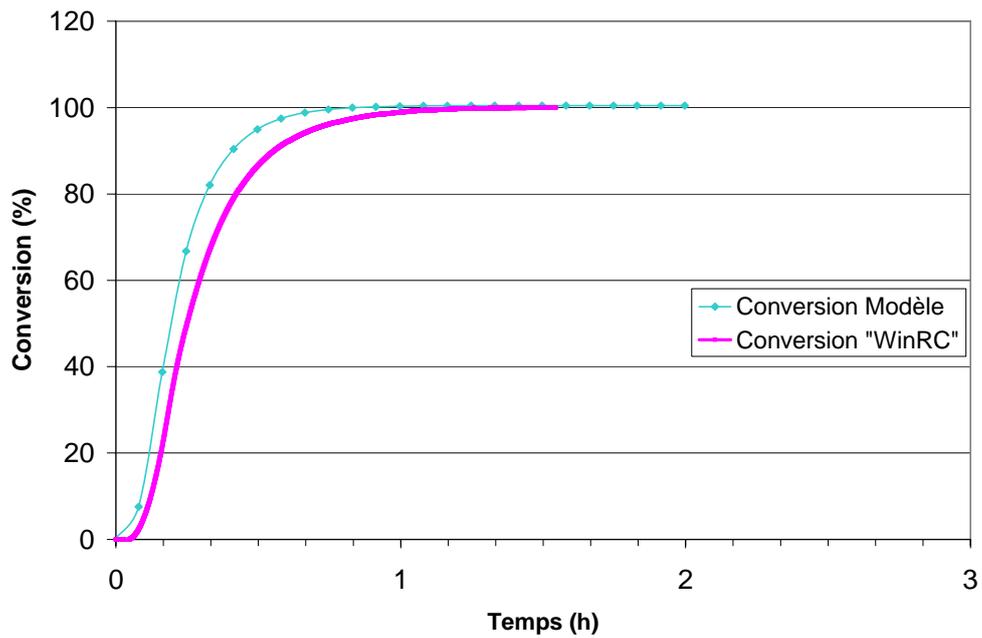
Cette annexe présente la comparaison entre la conversion molaire obtenue par simulation et la conversion thermique calculée par le logiciel Win RC lors de la mise en oeuvre de la réaction d'estérification dans le calorimètre de réaction RC1.



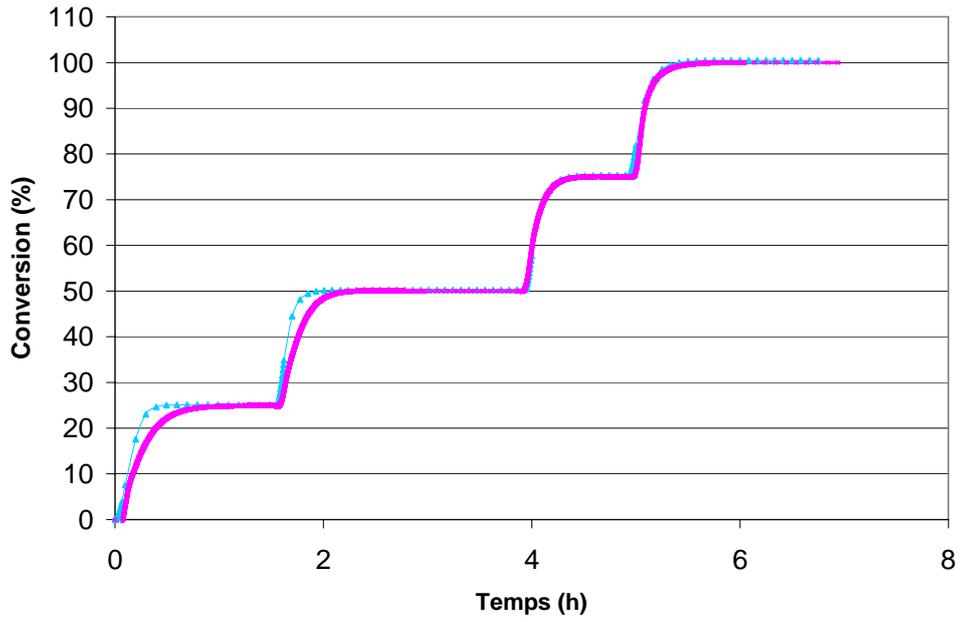
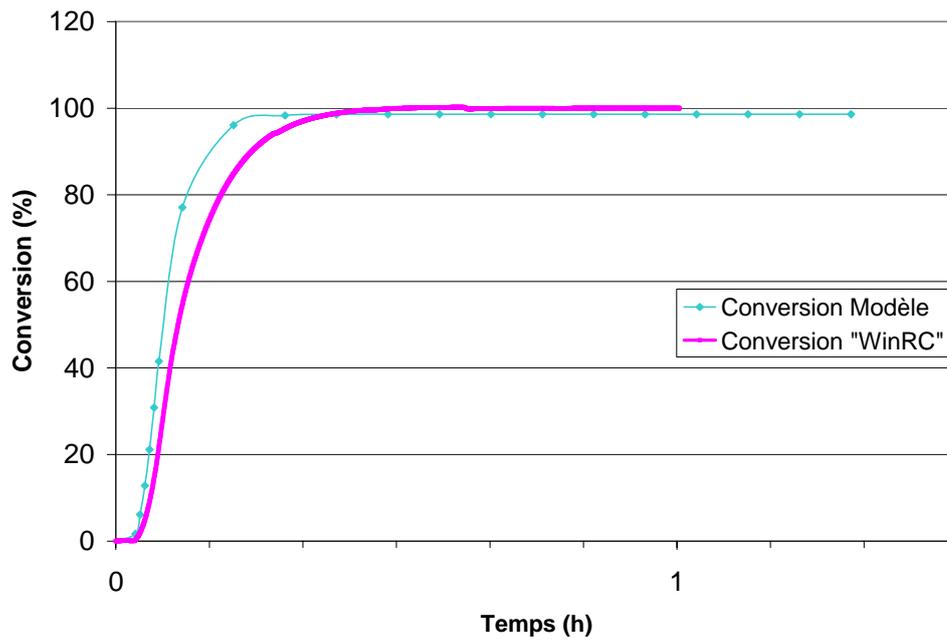
Expérience n°4

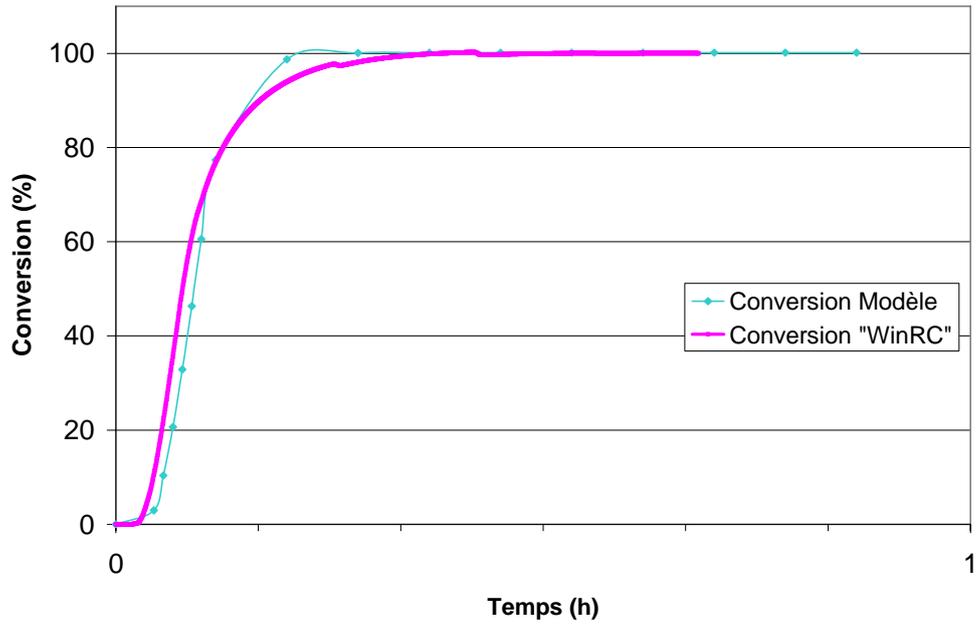


Expérience n°5 - Ajout n°1

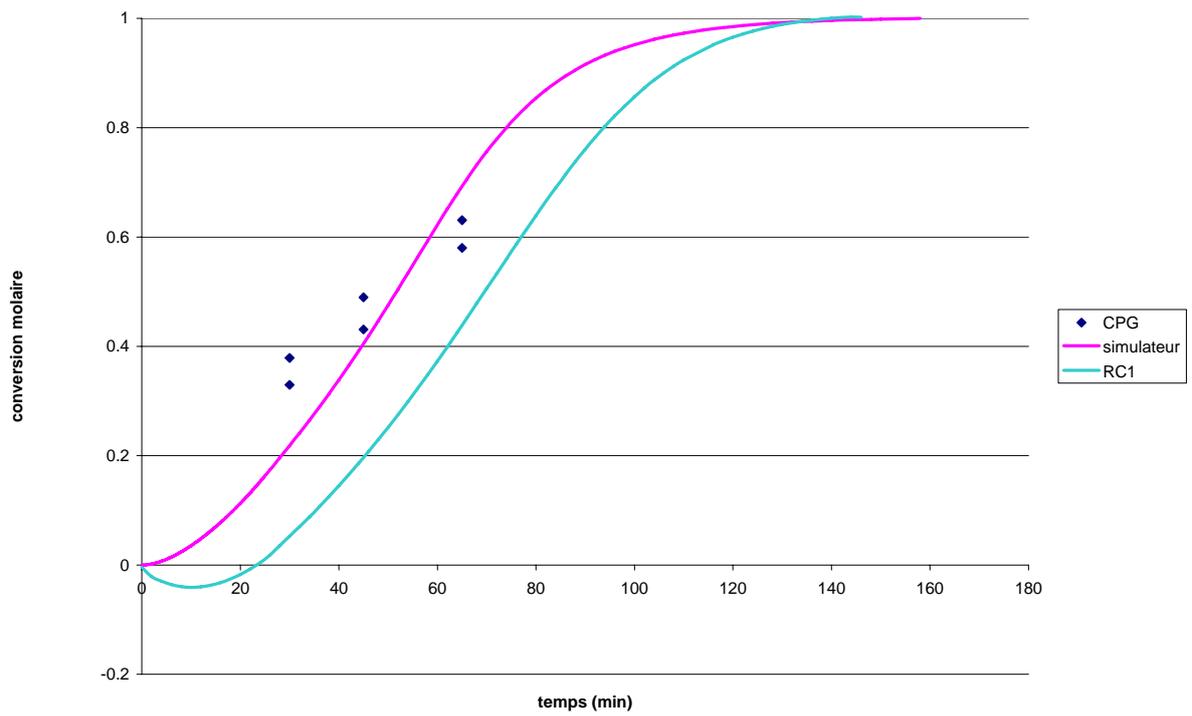


Expérience n°5 - Ajout n°2

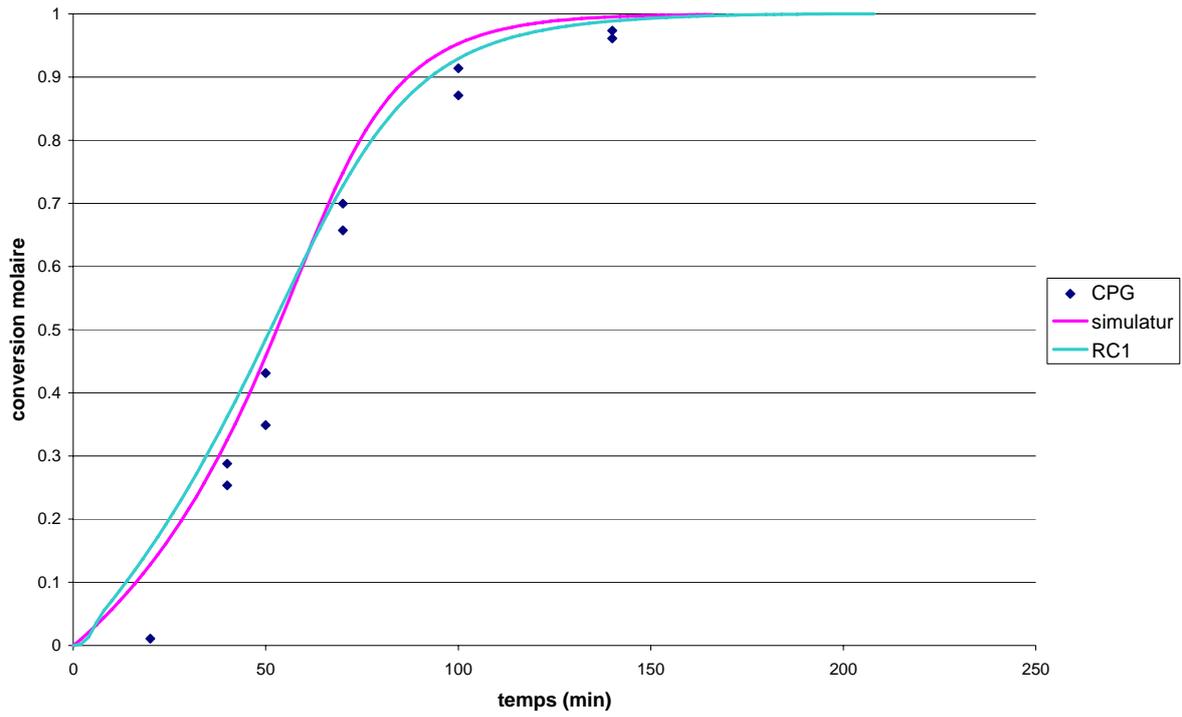
*Expérience n°6 - 4 Ajouts**Expérience n°7 - Ajout n°4*



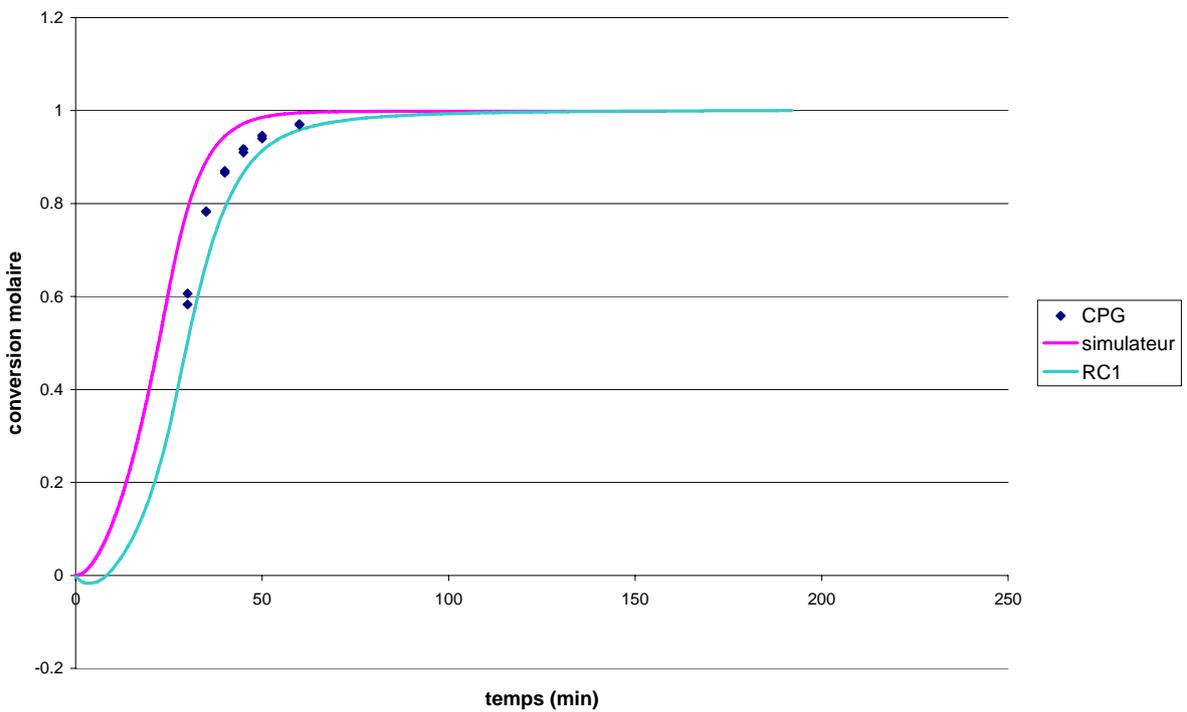
Expérience n°8 - Ajout n°6



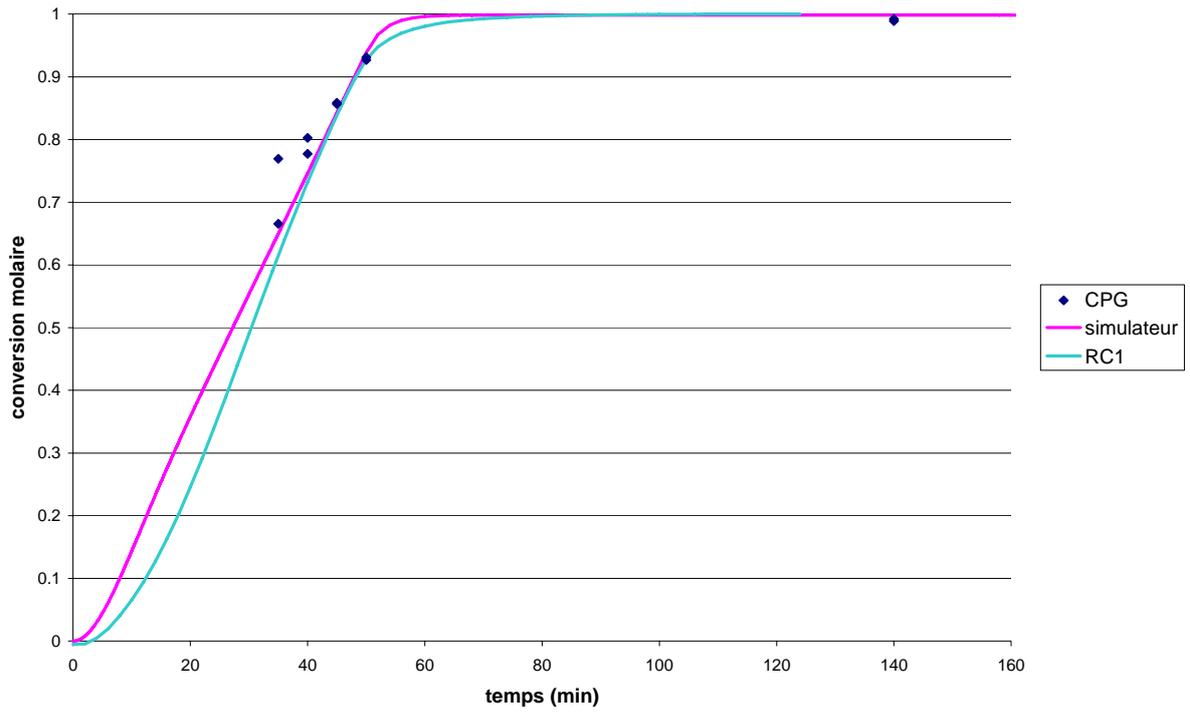
Expérience n°9



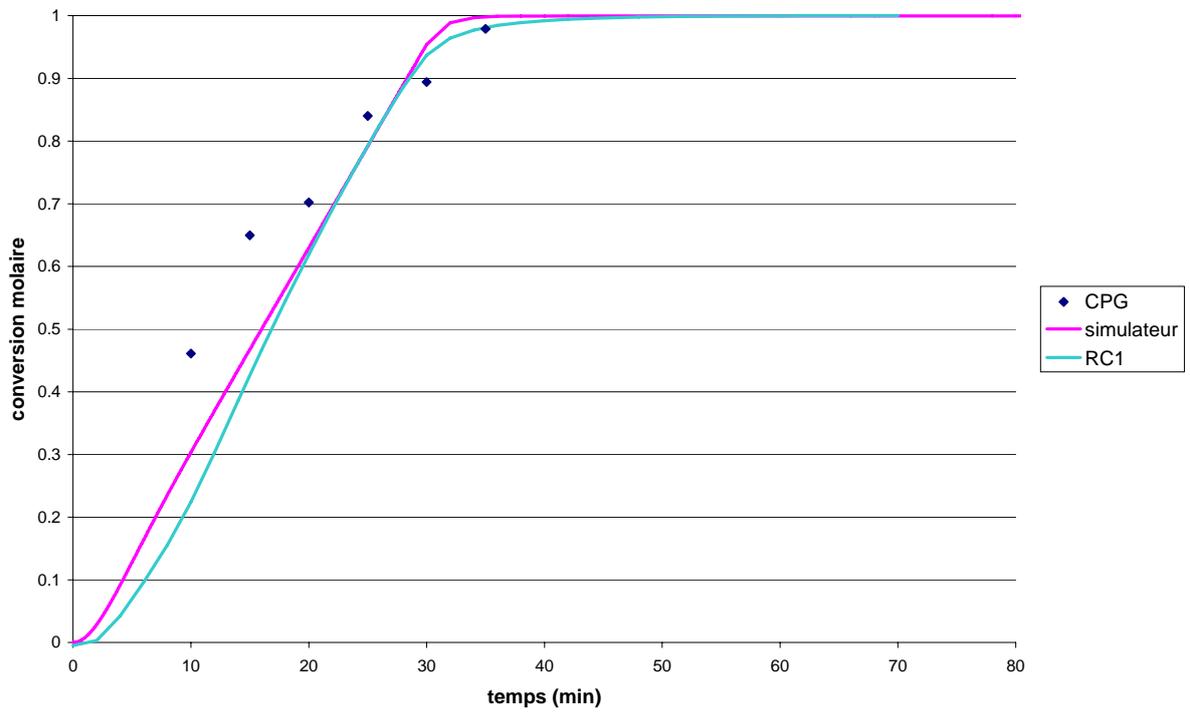
Expérience n°10



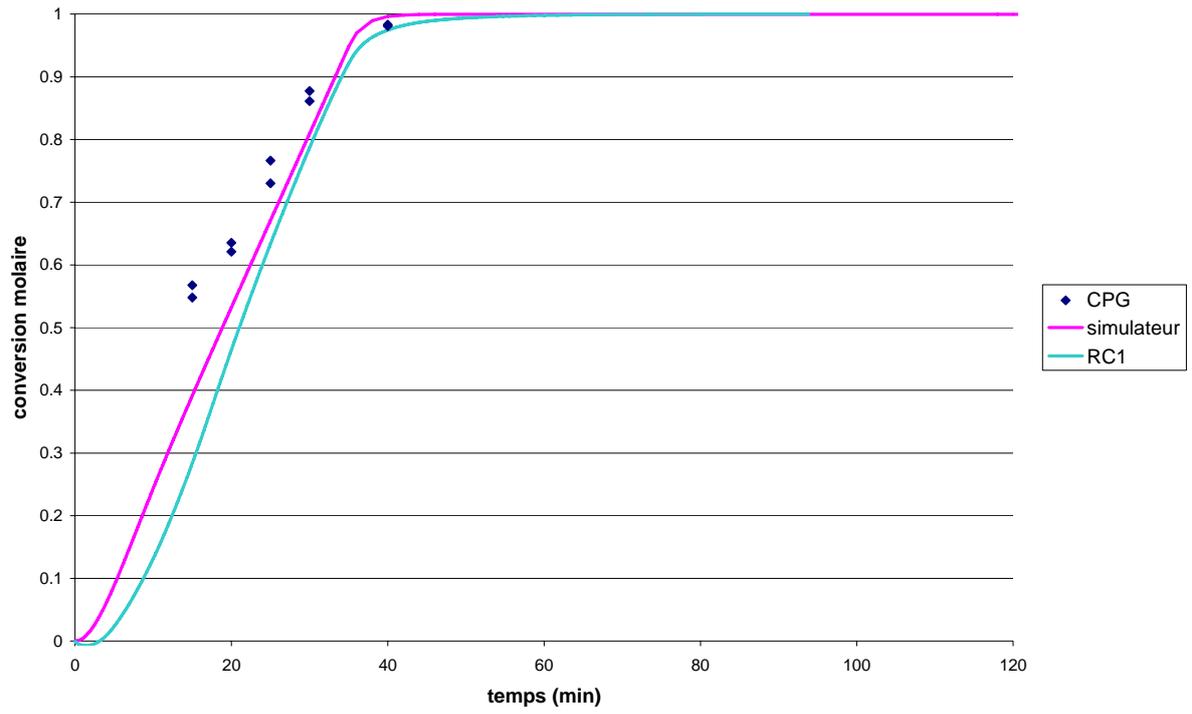
Expérience n°11



Expérience n°12



Expérience n°13

*Expérience n°14*

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

1. PREPARATION DU SYSTEME

1.1.1 Bacs de stockage

Bac extérieur n°1

- a) Laver le bac extérieur n°1
- b) Introduire une petite quantité d'acétone pour sécher le bac
- c) Vérifier que le bac est vide avant utilisation
- d) Introduire environ 25 kg d'anhydride propionique pur
 - pompe à soufflet
 - balance
- e) Placer le bac à l'extérieur du bâtiment
- f) Fermer le bac avec le bouchon prévu à cet effet
- g) Vérifier que l'on a bien deux tuyaux connectés au bac
 - un tuyau permettant le soutirage de l'anhydride propionique
 - un tuyau permettant le retour de l'anhydride propionique

Bac extérieur n°2

- a) Laver le bac extérieur n°2
- b) Introduire une petite quantité d'acétone pour sécher le bac
- c) Vérifier que le bac est vide avant utilisation
- d) Introduire environ 8,4 kg de 2-butanol pur
 - pompe à soufflet
 - balance
- e) Calculer la quantité d'acide sulfurique correspondant à 0,8 % de la masse de 2-butanol pesée précédemment et l'introduire dans le bac
 - pipette
 - pro pipette
 - agitateur mécanique
- f) Placer le bac à l'extérieur du bâtiment
- g) Fermer le bac avec le bouchon prévu à cet effet
- h) Vérifier que l'on a bien deux tuyaux connectés au bac
 - un tuyau permettant le soutirage du mélange 2-butanol / acide sulfurique
 - un tuyau permettant le retour du mélange 2-butanol / acide sulfurique

Bac de stockage des produits de la réaction

- a) Le bac de stockage des produits est placé à l'extérieur du bâtiment
- b) Vidanger le bac
- c) Laver le bac
- d) Introduire 100 L d'eau déminéralisée
- e) Introduire 100 L de glace pilée
- f) Prévoir une agitation du bac en continu
 - agitateur mécanique
- g) Le bac doit rester ouvert
- h) Prévoir des pastilles de soude
- i) Mesurer le pH de la solution ainsi obtenue et prévoir de suivre le pH au cours de l'expérience
 - sonde pH
 - prévoir le prélèvement d'échantillons au cours du temps

Bacs de stockage intérieurs

Les deux bacs intérieurs doivent être vidangés, lavés et remplis d'eau déminéralisée.

1.1.2 Vérifications préliminaires

- a) Vérifier le circuit d'air comprimé : il faut qu'il soit ouvert et que l'air soit sec pour ne pas altérer les vannes
- b) Tester les arrêts d'urgence
- c) Tester les vannes de régulation pneumatique
- d) Tester la position de repli des vannes TOR
- e) Vérifier la mise en marche et l'arrêt d'urgence de la chaudière
- f) Tester le programme : le lancer sur une courte période et observer si les premières acquisitions sont cohérentes

PS : un opérateur doit toujours se trouver proche de l'arrêt d'urgence prêt à l'enclencher

2. DEMARRAGE DU FLUIDE UTILITE

2.1.1 Fluide utilité

Vérifications

- a) Vérifier que les vannes manuelles VM₇, VM₉, VM₁₁, sont ouvertes
- b) Vérifier que la vanne de régulation pneumatique VRP₂ n'est pas fermée

Démarrage de la pompe

- a) Vérifier que le by-pass est en parti ouvert, c'est-à-dire que la vanne manuelle VM₈ est ouverte (NE PAS TOUCHER A LA POSITION DE CETTE VANNE)
- b) Démarrer la pompe P₃
- c) La pression au niveau de la pompe est de 6 bars

2.1.2 Circuit d'eau chaude

Vérifications

- a) Vérifier que l'arrêt d'urgence de la chaudière est fonctionnel

Démarrage de la chaudière

- a) Démarrer la pompe de la chaudière
 b) Déclencher la chauffe en actionnant les interrupteurs localisés au niveau du circuit électrique de la chaudière. Permet de sélectionner un certain nombre de résistances chauffantes en fonction du nombre d'interrupteurs enclenchés. Enclencher les quatre premières.

2.1.3 Circuit d'eau froide

- a) Vérifier que les vannes manuelles VM₃, VM₄ sont ouvertes
 b) Vérifier que les vannes manuelles VM₂, VM₅ sont fermées
 c) Vérifier que la vanne de régulation pneumatique VRP₁ n'est pas fermée
 d) Ouvrir la vanne de sortie du circuit : VM₆
 e) Ouvrir la vanne d'entrée du circuit : VM₁

3. DEMARRAGE DES REACTIFS

3.1.1 Circuit du réactif principal : bac extérieur n°1, anhydride propionique

Dans un premier temps les tuyaux doivent être vides et secs. L'OPR doit rester rempli d'eau

Circulation d'eau dans l'OPR

En attendant que le système utilité ne se stabilise, on fait circuler de l'eau dans l'OPR afin de ne pas le laisser vide :

- éviter de laisser l'OPR vide lorsque le fluide utilité est chaud
- ne pas vider l'OPR évite les problème de bulles d'air lors du remplissage

- a) Vérifier que la vanne à pointeau VP₁ est complètement fermée
 b) Vérifier que la vanne à pointeau VM₁₆ est fermée
 c) Vérifier que la vanne manuelle VM₁₃ est basculée dans le sens de circulation de l'eau
 d) Vérifier que la vanne manuelle VM₁₅ est basculée dans le sens de circulation dans l'OPR
 e) Ouvrir la vanne manuelle VM₁₂
 f) Actionner la pompe P₁

Circulation d'anhydride dans l'OPR

Lorsque l'on veut commencer à faire circuler l'anhydride dans l'OPR :

- a) Arrêter la pompe P₁
 b) Fermer la vanne manuelle VM₁₂
 c) Basculer la vanne manuelle VM₁₃ dans le sens de circulation de l'anhydride propionique,
 d) La vanne à pointeau VP₁ reste fermée,

e) Mis en marche de la pompe et circulation de l'anhydride dans l'OPR.

Lorsque l'OPR est rempli d'anhydride...

f) Ouvrir la vanne à pointeau VP₁

g) Jouer sur l'ouverture de VP₁ et la puissance de la pompe pour réguler le débit à 14,6 L.h⁻¹.

3.1.2 Circuit du réactif à injecter : bac extérieur n°2, mélange 2-butanol/acide sulfurique

a) Vérifier que les vannes manuelles VM17, VM21 sont fermées

b) Les vannes manuelles VM₁₈, VM₁₉ et VM₂₀ sont ouvertes dans le sens de circulation en boucle du réactif,

c) Réguler le débit en jouant sur la vanne à pointeau VP₂ et la puissance de la pompe.

4. PROCEDURE D'ARRET

a) Arrêt du programme en appuyant sur la touche zéro,

b) Arrêt des pompes P₁ et P₂,

c) Arrêt de la chaudière.

MODELISATION DE L'OPR

1. MODELISATION DE LA CHAMBRE REACTIONNELLE

Bilan matière global (mol.s⁻¹)

$$\frac{du_p^k}{dt} = F_p^{f,k} + F_p^{k-1} - F_p^k + \Delta n_p^k \times V_p^k \quad (0.1)$$

Avec,

$$\left\{ \begin{array}{l} u_p^k : \text{retenue molaire du fluide procédé dans le bac k (en mol)} \\ F_p^{f,k} : \text{débit d'injection du fluide procédé dans le bac k (en mol.s}^{-1}\text{)} \\ F_p^k : \text{débit du fluide procédé dans le bac k (en mol.s}^{-1}\text{)} \\ \Delta n_p^k : \text{taux de production global des réactions (en mol.m}^{-3}\text{.s}^{-1}\text{)} \\ V_p^k : \text{volume du fluide procédé dans le bac k (en m}^3\text{)} \\ t : \text{temps (en s)} \end{array} \right.$$

Bilan matière du constituant i (mol.s⁻¹)

$$\frac{d(u_p^k \times x_{p,i}^k)}{dt} = F_p^{f,k} x_{p,i}^{f,k} + F_p^{k-1} x_{p,i}^{k-1} - F_p^k x_{p,i}^k + \Delta n_{p,i}^k \times V_p^k \quad (0.2)$$

Avec,

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{p,i}^k : \text{fraction molaire du constituant i du fluide procédé dans le bac k} \\ x_{p,i}^{f,k} : \text{fraction molaire du constituant i dans le courant d'injection du bac k} \\ \Delta n_{p,i}^k : \text{taux de production du constituant i par les réactions mises en jeux (en mol.m}^{-3}\text{.s}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

Bilan enthalpique (J.s⁻¹)

$$\frac{d(u_p^k \times H_p^k)}{dt} = F_p^{f,k} H_p^{f,k} + F_p^{k-1} H_p^{k-1} - F_p^k H_p^k + \Delta q_p^k \times V_p^k + h_{p,puL}^k A_p^k (T_{puL}^k - T_p^k) + h_{p,puR}^k A_p^k (T_{puR}^k - T_p^k) + h_{p,tep}^k A_p^k (T_{tep}^k - T_p^k) \quad (0.3)$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_p^k : \text{enthalpie molaire du fluide procédé dans le bac k (en J.mol}^{-1}\text{)} \\ H_p^{f,k} : \text{enthalpie molaire du courant d'injection du bac k (en J.mol}^{-1}\text{)} \\ \Delta q^k : \text{chaleur générée par les réactions (en J.m}^{-3}\text{.s}^{-1}\text{)} \\ h_{p,puL}^k : \text{coefficient de transfert thermique entre le fluide procédé et la paroi de la plaque de transition gauche au niveau du bac k (en J.m}^{-2}\text{.K}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)} \\ h_{p,puR}^k : \text{coefficient de transfert thermique entre le fluide procédé et la paroi de la plaque de transition droite au niveau du bac k (en J.m}^{-2}\text{.K}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)} \\ h_{p,tep}^k : \text{coefficient de transfert thermique entre le fluide procédé et son environnement thermique au niveau du bac k (en J.m}^{-2}\text{.K}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)} \\ A_p^k : \text{aire d'échange thermique au niveau du bac k (en m}^2\text{)} \\ T_p^k : \text{température du fluide procédé dans le bac k (en K)} \\ T_{puL}^k : \text{température du fluide utilité de gauche au niveau du bac k (en K)} \\ T_{puR}^k : \text{température du fluide utilité de droite au niveau du bac k (en K)} \\ T_{tep}^k : \text{température de l'environnement thermique du fluide procédé au niveau du bac k (en K)} \end{array} \right.$$

Bilan de pression (Pa)

$$P_p^k = P_p^{k-1} - \Delta P_p^k \quad (0.4)$$

Avec,

$$\left\{ \begin{array}{l} P_p^k : \text{pression du fluide procédé dans le bac k (en Pa)} \\ \Delta P_p^k : \text{perte de charge du fluide procédé au niveau du bac k (en Pa)} \end{array} \right.$$

A ces équations de bilan classique, il faut rajouter des équations de contrainte propre au fonctionnement de l'OPR. Au cours de l'étape de calcul correspondant au remplissage de l'OPR, ces équations indiquent que le débit de sortie d'une cellule k est nul tant que celle-ci n'a pas atteint son volume maximum :

Contrainte de volume (m³)

$$F_p^k = 0 \quad \text{Au cours du remplissage de l'OPR} \quad (0.5)$$

$$V_p^k = V_{cell}^k \quad \text{Une fois le remplissage de l'OPR} \quad (0.6)$$

Avec,

$$V_{cell}^k : \text{volume maximal du bac k (en m}^3\text{)}$$

2. MODELISATION DES ECHANGES THERMIQUES

Bilan thermique sur l'environnement du fluide procédé (J.s⁻¹) :

$$\rho_{te_p}^k V_{te_p}^k C_{p_{te_p}}^k \frac{dT_{te_p}^k}{dt} = h_{p,te_p}^k A_p^k (T_p^k - T_{te_p}^k)$$

Avec,

- $\rho_{te_p}^k$: masse volumique de l'environnement thermique du fluide procédé au niveau du bac k (en kg.m⁻³)
- $V_{te_p}^k$: volume de l'environnement thermique du fluide procédé au niveau du bac k (en m³)
- $C_{p_{te_p}}^k$: chaleur spécifique de l'environnement thermique du fluide procédé au niveau du bac k (en J.kg⁻¹.K⁻¹)

Bilan thermique sur la plaque de transition de gauche (J.s⁻¹) :

$$\rho_{pu_L}^k V_{pu_L}^k C_{p_{pu_L}}^k \frac{dT_{pu_L}^k}{dt} = h_{p,pu_L}^k A_p^k (T_p^k - T_{pu_L}^k) + h_{pu_L,u_L}^k A^{cell} (T_{u_L}^k - T_{pu_L}^k)$$

Avec,

- $\rho_{pu_L}^k$: masse volumique de la plaque sandwich gauche du bac k (en kg.m⁻³)
- $V_{pu_L}^k$: volume de la plaque sandwich gauche du bac k (en m³)
- $C_{p_{pu_L}}^k$: chaleur spécifique de la plaque sandwich gauche du bac k (en J.kg⁻¹.K⁻¹)
- $T_{u_L}^k$: température du fluide utilité de gauche au niveau du bac k (en K)

Bilan thermique sur la plaque de transition de droite (J.s⁻¹) :

$$\rho_{pu_R}^k V_{pu_R}^k C_{p_{pu_R}}^k \frac{dT_{pu_R}^k}{dt} = h_{p,pu_R}^k A_p^k (T_p^k - T_{pu_R}^k) + h_{pu_R,u_R}^k A^{cell} (T_{u_R}^k - T_{pu_R}^k)$$

Avec,

- $\rho_{pu_R}^k$: masse volumique de la plaque sandwich droite du bac k (en kg.m⁻³)
- $V_{pu_R}^k$: volume de la plaque sandwich droite du bac k (en m³)
- $C_{p_{pu_R}}^k$: chaleur spécifique de la plaque sandwich droite du bac k (en J.kg⁻¹.K⁻¹)
- $T_{u_R}^k$: température du fluide utilité de droite au niveau du bac k (en K)

Bilan thermique du fluide utilité de gauche (J.s⁻¹) :

$$\rho_{u_L}^k V_{u_L}^k C_{p_{u_L}}^k \frac{dT_{u_L}^k}{dt} = F_{u_L}^k \rho_{u_L}^k C_{p_{u_L}}^k (T_{u_L}^{k-1} - T_{u_L}^k) + h_{pu_L,u_L}^k A^{cell} (T_{pu_L}^k - T_{u_L}^k) + h_{u_L,te_{u_L}}^k A^{cell} (T_{te_{u_L}}^k - T_{u_L}^k)$$

Avec,

- $\rho_{u_L}^k$: masse volumique du fluide utilité de gauche au niveau du bac k (en kg.m⁻³)
- $V_{u_L}^k$: volume du fluide utilité de gauche au niveau du bac k (en m³)
- $C_{p_{u_L}}^k$: chaleur spécifique du fluide utilité de gauche dans le bac k (en J.kg⁻¹.K⁻¹)
- $F_{u_L}^k$: débit du fluide utilité de gauche au niveau du bac k (en m³.s⁻¹)
- $T_{te_{u_L}}^k$: température de la plaque extérieure de gauche au niveau du bac k (en K)

Bilan thermique du fluide utilité de droite (J.s⁻¹) :

$$\rho_{u_R}^k V_{u_R}^k C_{p_{u_R}}^k \frac{dT_{u_R}^k}{dt} = F_{u_R}^k \rho_{u_R}^k C_{p_{u_R}}^k (T_{u_R}^{k-1} - T_{u_R}^k) + h_{p_{u_R}, u_R}^k A^{cell} (T_{p_{u_R}}^k - T_{u_R}^k) + h_{u_R, te_{u_r}}^k A^{cell} (T_{te_{u_r}}^k - T_{u_r}^k)$$

Avec,

- $\rho_{u_R}^k$: masse volumique du fluide utilité de droite au niveau du bac k (en kg.m⁻³)
- $V_{u_R}^k$: volume du fluide utilité de droite au niveau du bac k (en m³)
- $C_{p_{u_R}}^k$: chaleur spécifique du fluide utilité de droite dans le bac k (en J.kg⁻¹.K⁻¹)
- $F_{u_R}^k$: débit du fluide utilité de droite au niveau du bac k (en m³.s⁻¹)
- $T_{te_{u_R}}^k$: température de la plaque adiabatique de droite au niveau du bac k (en K)

Bilan thermique de la plaque extérieure de gauche (J.s⁻¹) :

$$\rho_{te_{u_L}}^k V_{te_{u_L}}^k C_{p_{te_{u_L}}}^k \frac{dT_{te_{u_L}}^k}{dt} = h_{u_L, te_{u_L}}^k A^{cell} (T_{u_L}^k - T_{te_{u_L}}^k)$$

Avec,

- $\rho_{te_{u_L}}^k$: masse volumique de la plaque adiabatique de gauche du bac k (en kg.m⁻³)
- $V_{te_{u_L}}^k$: volume de la plaque adiabatique de gauche du bac k (en m³)
- $C_{p_{te_{u_L}}}^k$: chaleur spécifique de la plaque adiabatique gauche du bac k (en J.kg⁻¹.K⁻¹)

Bilan thermique de la plaque extérieure de droite (J.s⁻¹) :

$$\rho_{te_{u_R}}^k V_{te_{u_R}}^k C_{p_{te_{u_R}}}^k \frac{dT_{te_{u_R}}^k}{dt} = h_{u_R, te_{u_R}}^k A^{cell} (T_{u_R}^k - T_{te_{u_R}}^k)$$

Avec,

- $\rho_{te_{u_R}}^k$: masse volumique de la plaque adiabatique de droite du bac k (en kg.m⁻³)
- $V_{te_{u_R}}^k$: volume de la plaque adiabatique de droite du bac k (en m³)
- $C_{p_{te_{u_R}}}^k$: chaleur spécifique de la plaque adiabatique droite du bac k (en J.kg⁻¹.K⁻¹)

INERTIE THERMIQUE DE L'OPR : CALCUL DES MASSES ASSOCIEES AUX BACS DE MODELISATION

Cette annexe présente le détail des calculs effectués pour déterminer les proportions massique et volumique susceptibles d'intervenir dans la dissipation de chaleur au niveau de chacune des cellules de modélisation selon sa position dans le réacteur. On rappelle qu'une cellule de modélisation équivaut à un des 91 bacs. Une cellule sera désignée dans toute la suite par le symbole $[\varphi]$.

1. ENVIRONNEMENT THERMIQUE DU MILIEU REACTIONNEL

Entrée, sortie et transitions du « réacteur/échangeur » OPR

L'entrée (**IN**) et la sortie (**OUT**) du « réacteur/échangeur », numérotées respectivement 1 et 91 sur la Figure 4.2, correspondent à la première et à la dernière cellule de modélisation. En effet, avant d'entrer dans le premier bloc, le réactif principal doit parcourir un couloir d'introduction. De même, les produits sont récoltés en sortie du réacteur via un autre couloir. Ces deux couloirs s'apparentent à des cylindres qui coupent perpendiculairement l'épaisseur d'une plaque de transition extérieure et de deux plaques sandwichs. L'environnement thermique des fluides contenus dans ces bacs est donc l'acier inoxydable des plaques traversées.

Pour calculer le volume susceptible d'intervenir dans la dissipation de l'énergie, il est nécessaire de définir une double enveloppe et d'en délimiter l'épaisseur (cf. Figure A6.1).

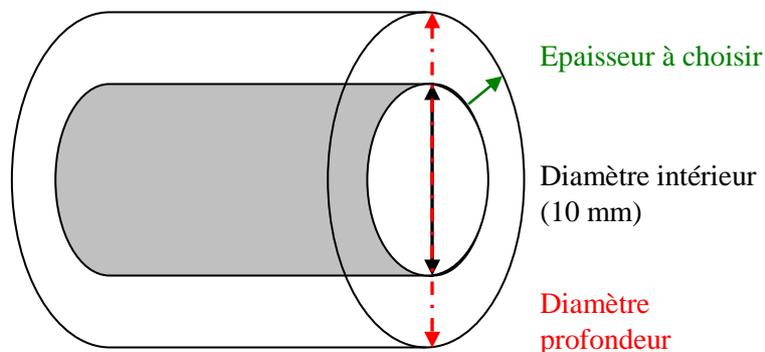


Figure A6.1. Représentation des couloirs d'entrée, de sortie et de transition de l'OPR et choix de l'épaisseur de l'enveloppe externe

De même que pour l'entrée et la sortie du réacteur, le passage du milieu réactionnel entre deux blocs implique la traversée d'un couloir de transition. Ces zones de transition bénéficient du même traitement que celui explicité précédemment. Seule la longueur du cylindre change, puisque pour passer d'un bloc à l'autre, il faut traverser deux plaques sandwichs et deux plaques de transition.

Les dimensions caractéristiques des deux types de couloirs sont données dans le Tableau A6.1.

Tableau A6.1. Dimensions caractéristiques des couloirs d'entrée, de sortie et des transitions de l'OPR

	Longueur (mm)	Diamètre intérieur (mm)	Epaisseur (mm)	Diamètre profondeur (mm)
IN / OUT	29,5	10	10	30
Transition	21,5	10	10	30

Couloirs d'entrée et de sortie des plaques de réaction

A l'entrée et à la sortie de chaque plaque de réaction est prévu un canal d'introduction ou de récupération des réactifs et produits. La Figure A6.2 propose une représentation d'un de ces canaux.

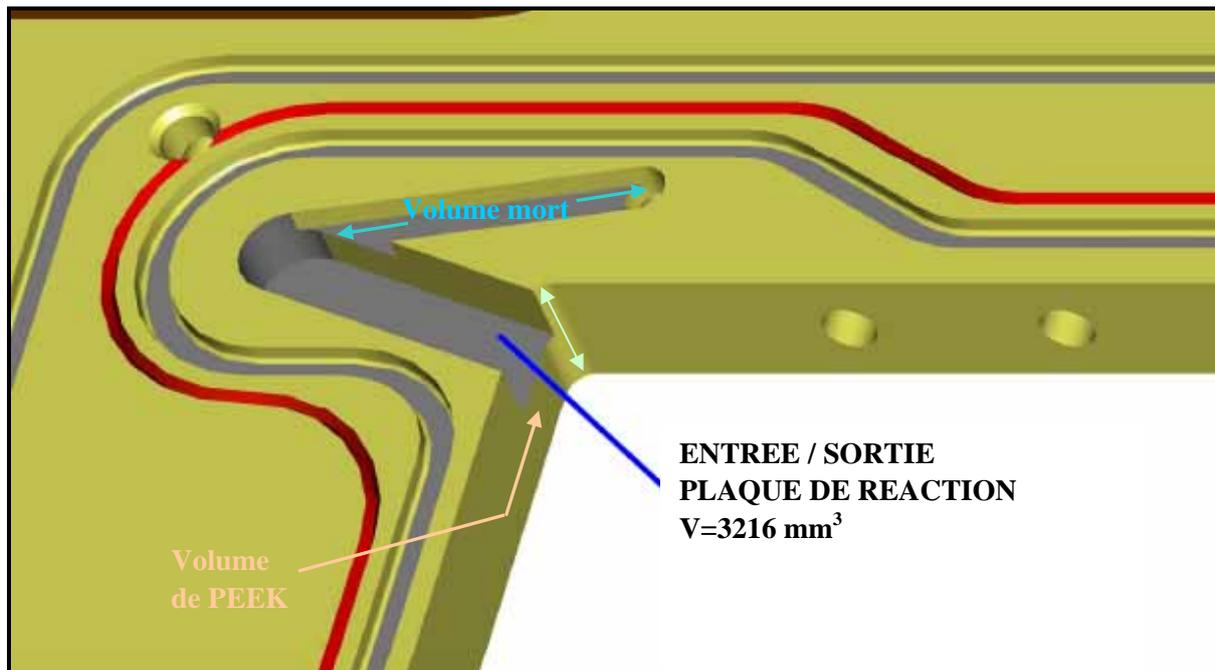


Figure A6.2. Représentation d'un canal d'entrée (ou de sortie) d'une plaque de réaction

On peut observer que contrairement aux cellules localisées au niveau des inserts, le volume qui se trouve dans ce canal n'est au contact que d'une seule plaque sandwich, l'autre côté étant constitué d'une masse de PEEK. Pour ces zones, l'échange thermique est donc limité à un seul côté du bloc :

- Pour un canal d'entrée, le flux thermique est susceptible de se propager au niveau de la masse de PEEK et des plaques successives de droite,
- Pour un canal de sortie, le flux thermique est susceptible de se propager au niveau de la masse de PEEK et des plaques successives de gauche.

D'après les données de conception fournies par le constructeur Alfa Laval Vicarb, la capacité en liquide d'un canal est 3216 mm^3 . Ce volume peut être schématisé par un parallélépipède ayant les caractéristiques suivantes :

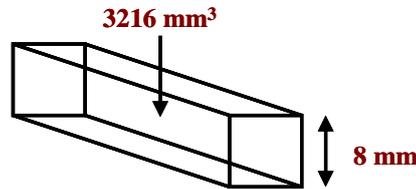


Figure A6.3. Représentation schématique d'un canal d'entrée ou de sortie d'une plaque de réaction

Le volume des différentes plaques, associé à un bac est obtenu en multipliant l'aire d'échange supérieure du parallélépipède par l'épaisseur respective des plaques (cf. Tableau A6.1) de droite ou de gauche.

Pour le volume de PEEK à considérer, on opte pour un parallélépipède de même nature situé au dessous des couloirs.

2. EVALUATION DE LA MASSE DE PEEK

Données

ρ_{PEEK} ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	C_{PEEK} ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	λ_{PEEK} ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
1400	340	0,3

Volume et masse de PEEK correspondant à une rangée d'insert

Pour déterminer la masse de PEEK correspondant à une rangée d'insert, on mesure tout d'abord la masse d'un insert à l'aide d'une balance de précision :

$$m_{\text{insert}} = 72,54 \text{ g}$$

Or un insert contient trois rangées c'est-à-dire l'équivalent de trois cellules de modélisation. On en déduit la masse de PEEK au contact d'une seule cellule :

$$m_{\text{PEEK}}(\phi) = m_{\text{insert}} / 3 = 24.18 \text{ g}$$

Le volume de PEEK calculé pour une cellule est alors :

$$V_{\text{PEEK}}(\phi) = m_{\text{PEEK}}(\phi) / \rho_{\text{PEEK}} = 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

Volume et masse de PEEK correspondant aux canaux d'entrée et de sortie d'une plaque de réaction

En première approximation, on considère que le volume de PEEK à prendre en compte est le même que celui du couloir d'entrée soit :

$$V_{\text{PEEK}}(\text{canal.}) = 3216 \text{ mm}^3$$

La masse de PEEK calculée pour un canal d'entrée ou de sortie est :

$$m_{PEEK}(canal.) = V_{PEEK}(canal.) \cdot \rho_{PEEK} = 4,5 \text{ g}$$

3. EVALUATION DE LA MASSE DES PLAQUES SANDWICHS

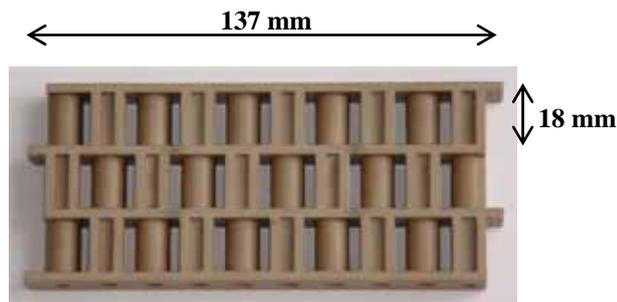
Données

ρ_{PS} (kg.m^{-3})	C_{pPS} ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	λ_{PS} ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	e_{PS} (mm)
7900	500	16	0,6

Volume et masse de PS correspondant à une rangée d'insert

Pour déterminer le volume d'acier inoxydable au contact de chaque cellule, il faut connaître d'une part la surface au contact de chacune des rangées ainsi que l'épaisseur des plaques sandwich.

Résonnons à partir d'un insert. D'après les données ci-dessus on a :



On peut donc calculer la surface de contact d'une plaque sandwich pour une cellule :

$$S_{PS}(\phi) = 137 \cdot 18 = 2466 \text{ mm}^2$$

Le volume est donc :

$$V_{PS}(\phi) = S_{PS}(\phi) \cdot e_{PS} = 2466 \cdot 0,6 = 1479,6 \text{ mm}^3$$

Et la masse correspondante :

$$M_{PS}(\phi) = V_{PS} \cdot \rho_{PS} = 0,01169 \text{ kg}$$

Volume et masse de PS correspondant aux canaux d'entrée et de sortie d'une plaque de réaction

La surface d'acier en contact avec le réactif est seulement la partie supérieure du canal d'introduction :

$$S_{PS}(canal.) = V_{canal.}/h_{canal.} = 3216 / 8 = 402 \text{ mm}^2$$

L'épaisseur de la plaque en acier inoxydable en contact avec les couloirs d'entrée et de sortie est également de 0,6 mm. On a donc :

$$V_{PS}(coul.) = S_{PS}(coul.) \cdot e_{PS} = 241,2 \text{ mm}^3$$

On en déduit la masse d'acier inoxydable en contact du liquide au niveau des couloirs d'entrée et de sortie :

$$M_{PS}(coul.) = V_{PS}(coul.) \cdot \rho_{acier} = 0,0019 \text{ kg}$$

4. EVALUATION DE LA MASSE DE FLUIDE UTILITE

Données

Le fluide utilisé lors de la mise en œuvre des expériences est de l'eau glycolée ayant les caractéristiques suivantes :

- Mono-éthylène sans eau
- Point de congélation ~ -36 °C
- Point d'ébullition ~ 110 °C

Le programme de simulation impose l'utilisation de corrélations récoltées lors de sa conception. On utilise celles dont les caractéristiques du fluide se rapprochent le plus de cette utilité : il s'agit de l'éthylène glycol en solution aqueuse de concentration 80 % en poids. Le tableau suivant consigne les propriétés à 20 °C.

ρ_{FU} (kg.m ⁻³)	C_{pFU} (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	λ_{FU} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	e_{FU} (mm)
1097	2710	0,333	3,3

Volume et masse de FU correspondant à une rangée d'insert

De la même manière que pour la calcul de la surface de contact avec l'acier inoxydable, la surface de contact entre l'utilité au niveau d'une cellule est :

$$S_{FU}(\phi) = 2466 \text{ mm}^2$$

On en déduit le volume de fluide utilité en contact avec une cellule :

$$V_{FU}(\phi) = S_{FU}(\phi) * e_{FU} = 2466 * 3,3 = 8138 \text{ mm}^3$$

Ainsi que la masse :

$$m_{FU}(\phi) = V_{FU}(\phi) * \rho_{FU} = 8138 * 10^{-9} * 1000 = 0,008138 \text{ kg}$$

Volume et masse de FU correspondant aux canaux d'entrée et de sortie d'une plaque de réaction

Calcul identique a celui des plaques sandwich.

$$V_{FU}(canal) = S_{FU}(canal) * e_{FU} = 402 * 3,3 = 1326,6 \text{ mm}^3$$

$$m_{FU}(canal) = V_{FU}(canal) * \rho_{FU} = 1326,6 * 1000 = 0,0013266 \text{ kg}$$

5. EVALUATION DE LA MASSE DES PLAQUES de TRANSITION

Données

ρ_{PT} ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	C_{pPT} ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	λ_{PT} ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	e_{PT} (mm)
7900	500	16	13,1

Volume et masse de PT correspondant à une rangée d'insert

La surface de contact est la même que pour les plaques PS :

$$S_{PT}(\phi) = 137 \cdot 18 = 2466 \text{ mm}^2$$

Le volume est donc :

$$V_{PS+PT}(\phi) = 32304 \text{ mm}^3$$

Et la masse correspondante :

$$M_{PS+PT}(\phi) = 0,2552 \text{ kg}$$

Volume et masse de PT correspondant aux canaux d'entrée et de sortie d'une plaque de réaction

La surface d'acier en contact avec le réactif est seulement la partie supérieure du canal d'introduction :

$$S_{PT}(\text{canal}) = V_{\text{canal}}/h_{\text{canal}} = 3216 / 8 = 402 \text{ mm}^2$$

L'épaisseur de la plaque en acier inoxydable en contact avec les couloirs d'entrée et de sortie est également de 0,6 mm. On a donc

$$V_{PT}(\text{canal}) = S_{PS}(\text{canal}) \cdot e_{PS} = 5266 \text{ mm}^3$$

On en déduit la masse d'acier inoxydable en contact du liquide au niveau des couloirs d'entrée et de sortie :

$$M_{PT}(\text{canal.}) = V_{PS}(\text{canal.}) \cdot \rho_{PT} = 0,041 \text{ kg}$$

6. EVALUATION DES MASSES AU NIVEAU DE IN, OUT et Transitions

	Longueur	Diamètre int.	Profondeur	ϕ (profondeur)		
	mm	mm	mm	mm	mm^3	kg
IN	29.5	10	10	30	18535	0.14642963
Transitions	21.5	10	10	30	13509	0.1067199
OUT	29.5	10	10	30	18535	0.14642963

DEVELOPPEMENT D'UNE METHODOLOGIE POUR LA CONDUITE EN SECURITE D'UN REACTEUR CONTINU INTENSIFIE

RESUME

L'objectif de la thèse est de développer une méthodologie d'étude de sécurité pour la mise en oeuvre d'une réaction exothermique dans un réacteur continu intensifié. Elle est établie sur un cas modèle : la transposition de l'estérification de l'anhydride propionique par le butanol dans un nouveau concept de réacteur/échangeur. La démarche se décline en trois étapes. La première passe par l'acquisition de données calorimétriques permettant de caractériser la dangerosité des composés et de la réaction et inclut la validation d'un modèle cinétique. La deuxième phase comprend la détermination de conditions opératoires pour un fonctionnement sûr en marche normale à l'aide d'un modèle de simulation et la réalisation d'expériences. La dernière partie concerne l'évaluation du caractère intrinsèquement plus sûr du réacteur en marche dégradée (arrêt des fluides) lié à l'inertie thermique de l'appareil. Le simulateur dynamique est utilisé pour prédire l'évolution des températures en cas de dérive.

Mots clés : sécurité des procédés, intensification, réacteur/échangeur, emballement thermique, calorimétrie, HAZOP, estérification, simulation dynamique.

DEVELOPMENT OF A SAFETY METHODOLOGY FOR THE OPERATION OF AN EXOTHERMIC REACTION IN A CONTINUOUS INTENSIFIED REACTOR

ABSTRACT

The aim of this study is to develop a methodology in order to carry out safely an exothermic reaction in an intensified continuous reactor. It is established on a case study: the transposition of the esterification between propionic anhydride and 2-butanol in a new prototype of heat-exchanger/reactor. The approach is divided in three steps. In a first part, experimental data obtained by calorimetry allow to determine the potential hazard of the compounds as well as the reaction and a kinetic model is validated. In a second stage a dedicated software model is used to calculate optimal operating conditions for safe control. Experiments are then achieved to test these conditions. In the last step, the inherently safer behaviour of the reactor is evaluated in the case of probable malfunctions (fluids shutdown) due to the thermal inertia of the apparatus. Finally, the evolution of the temperature profiles is obtained by dynamic simulation.

Key words: process safety, intensification, heat-exchanger/reactor, thermal runaway, calorimetry, HAZOP, esterification, dynamic simulation.