



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Génie des Procédés

Préparée au sein de « l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen Normandie »

Méthodes pour l'analyse et la prévention des risques d'emballage thermique

**Présentée et soutenue par
Amine DAKKOUNE**

**Thèse soutenue publiquement le 17 décembre 2019
devant le jury composé de**

Mme. Nadine GABAS	Professeur des Universités, LGC-ENSIACET-INP Toulouse	Rapporteuse
M. Frédéric KRATZ	Professeur des Universités, INSA Centre Val de Loire	Rapporteur
M. Laurent PERRIN	Professeur des Universités, ENSIC-Université de Lorraine	Examineur
Mme. Lamiae VERNIERES-HASSIMI	Maître de conférence, INSA Rouen Normandie	Co-Encadrante de thèse
M. Dimitri LEFEBVRE	Professeur des Universités, Université du Havre	Co-Directeur de thèse
M. Lionel ESTEL	Professeur des Universités, INSA Rouen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par :

Pr. Lionel ESTEL, Laboratoire Sécurité des Procédés Chimiques – LSPC – EA 4704

Pr. Dimitri LEFEBVRE, Groupe de Recherche en Electronique et en Automatique – GREAH– EA 3230

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet de recherche AMED, ce projet est financé par l'Union Européenne à travers le Fonds Européen de Développement Régional (FEDER) et le Conseil Régional de Normandie.



Remerciements

La réalisation de ce travail multidisciplinaire et collaboratif entre le Laboratoire Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC) à INSA de Rouen et le laboratoire Groupe de Recherche en Electronique et en Automatique du Havre (GREAH) à l'Université du Havre, n'a pu prendre naissance que par l'assistance et l'intervention inconditionnelle de certaines personnes.

Tout d'abord je tiens à exprimer ma gratitude et mes remerciements à mon Directeur de thèse Pr. Lionel ESTEL, de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche à LSPC, de la confiance qu'il m'a donnée pour amener une partie d'un grand projet comme AMED. Veuillez accepter mon sincère respect et ma profonde reconnaissance pour votre soutien, conseils, la bonne direction de ma thèse et de toutes les qualités humaines que vous m'avez transmises au cours de ces trois dernières années.

Je tiens également à remercier infiniment mon Co-Directeur de thèse Pr. Dimitri LEFEBVRE, de l'accueil qu'il m'a réservé pour chaque déplacement au Havre, de son aide précieuse et ses enseignements qu'il m'a fourni concernant la partie détection et diagnostic qui était pour moi une nouvelle discipline à découvrir, de sa disponibilité, sa patience et son écoute. Je vous adresse l'expression de toute ma reconnaissance pour le suivi que vous m'avez accordée tout au long de ma thèse.

Je remercie infiniment Dr. Lamiae VERNIERES-HASSIMI, mon Co-Encadrante de thèse, de m'avoir offert les conditions nécessaires et de m'avoir guidé dans l'élaboration de ce travail à travers des échanges riches et bienveillants. Un grand merci pour votre soutien, votre patience et le dynamisme qui vous caractérise et tous les efforts fournis pour concrétiser mes connaissances générales et techniques dans la sécurité thermique des réacteurs chimiques.

Mes remerciements s'adressent aussi au Dr. Sébastien LEVENEUR pour sa participation dans les premières phases de cette thèse.

Ma profonde gratitude s'adresse également au directeur de l'établissement INSA Rouen, Pr. Mourad BOUKHALFA, et au directeur de Laboratoire de recherche LSPC, Pr. Béchara TAOUK, de m'avoir accueilli.

Je souhaite remercier le conseil européen de développement régional et le conseil régional de la Normandie pour le financement de mes travaux de recherche à travers le projet Analyse Multidisciplinaire des Effets Domino (AMED).

Je tiens à exprimer mon gratitude et mes remerciements aux Mme. Nadine GABAS professeur à LGC-ENSIACET-INP de Toulouse et M. Frédéric KRATZ professeur à l'INSA

de Centre Val de Loire d'avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Je voudrais remercier également M. Laurent PERRIN professeur à ENSIC-Université de Lorraine d'avoir accepté de faire partie du jury.

Un grand merci à tous les docteurs, membre de l'équipe LSPC (Dr. Lokmane ABDELOUAHED, Dr. Alain LEDOUX, Dr. Isabelle POLAERT) pour la gentillesse et le soutien qu'ils m'ont accordée. Je remercie également Dr. Isabelle DELAROCHE et Dr. Jean-Christophe BUVAT, de m'avoir fait confiance afin de découvrir le monde de l'enseignement à travers les travaux pratiques de chimie que j'ai effectués.

Mes remerciements s'adressent cette fois-ci à l'ensemble des personnels du laboratoire LSPC (Axelle, Bruno, Fatima, Giovanna, Jean-Pierre, Maria, Murielle, Raphael, Sylvie, Thierry) pour leur soutien, leur disponibilité et leur bonne humeur durant cette période de thèse.

J'adresse un grand merci à mes amis les doctorants de LSPC et de GREAH, pour leur gentillesse et leur partage. Je remercie aussi les stagiaires qui m'ont aidés dans ce travail.

Mes profonds remerciements s'adressent à ma chère famille au Maroc, mes parents, mes sœurs et mon frère, pour l'amour, le soutien et les encouragements que je reçois à chaque appel téléphonique et à chaque visite.

Finalement, pour tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Sommaire

Remerciements	iii
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xii
Liste des nomenclatures	xv
Résumé	xxi
Abstract	xxii
Introduction générale.....	1

Chapitre I

L'analyse du risque d'emballage thermique

I. Introduction	9
I.1. Le contexte réglementaire	11
I.1.1. La législation européenne.....	11
I.1.2. La législation française.....	11
I.2. L'analyse des risques pour la prévention des événements accidentels.....	12
II. Les événements industriels chimiques	14
II.1. Le retour d'expérience	14
II.2. Les bases de données	15
II.3. Les événements industriels chimiques en France	16
II.3.1. L'industrie chimique en France.....	16
II.3.2. La méthodologie.....	17
II.3.2.1. La description de la base de données ARIA	17
II.3.2.2. La sélection des données	18
II.3.2.3. Définitions	19
II.3.2.4. La tendance des événements	21
II.3.3. Résultats de retour d'expérience	21
II.3.3.1. Les scénarios critiques.....	21
II.3.3.2. Les industries chimiques concernées.....	22
II.3.3.3. Les conséquences des événements	23
II.3.3.3.1. Les conséquences humaines	23
II.3.3.3.2. Les conséquences économiques	24
II.3.3.4. Les causes des événements.....	25
II.3.3.5. L'analyse de risque.....	32
II.3.4. Le bilan.....	35
III. Les événements d'emballage thermique	36

III.1. L'emballlement thermique.....	36
III.2. Les événements d'emballlement thermique.....	37
III.2.1. La sélection des données.....	37
III.2.2. Evolution des événements dans le temps.....	38
III.2.3. Les réactions impliquées.....	39
III.2.4. Les industries concernées.....	41
III.2.5. Les conséquences humaines.....	42
III.2.6. Les causes des événements.....	43
III.2.6.1. Les causes techniques et physiques.....	44
III.2.6.2. Les causes humaines et organisationnelles.....	45
III.2.6.3. Les causes naturelles.....	46
III.2.7. Les leçons tirées.....	47
III.2.8. Comparaison des événements d'emballlements thermiques dans les industries française, américaine et anglaise.....	48
IV. Conclusion.....	51

Chapitre II

Présentation et modélisation d'un réacteur pilote

I. Introduction.....	55
II. Le modèle cinétique et thermique de la synthèse de l'acide peroxyformique.....	56
II.1. L'état de l'art.....	56
II.1.1. Les acides peroxycarboxyliques.....	56
II.1.2. Le perhydrolyse de l'acide formique.....	56
II.2. Le modèle de la réaction.....	58
II.2.1. Les cinétiques.....	59
II.2.2. Le bilan massique et énergétique.....	61
II.2.2.1. Calcul de la chaleur perdue durant la réaction q_{loss}	62
II.2.2.2. Calcul du coefficient de transfert thermique global U	64
III. Le modèle cinétique et thermique de la réaction de décomposition de H_2O_2.....	67
III.1. L'état de l'art.....	67
III.1.1. Le peroxyde d'hydrogène.....	67
III.1.2. La décomposition du peroxyde d'hydrogène.....	67
III.2. Description du dispositif expérimental (ARSST).....	69
III.3. Le modèle de la réaction.....	71
III.3.1. La cinétique.....	73
III.3.2. Le bilan de masse et d'énergie.....	74

III.3.3	L'estimation des paramètres	78
IV.	Validation expérimentale du modèle global	83
IV.1.	Description du dispositif expérimental (RC1)	83
IV.2.	Réacteur discontinu.....	84
IV.3.	Réacteur semi-continu.....	87
V.	Conclusion	89

Chapitre III

Détection des défauts

I.	Introduction	93
II.	Etat de l'art.....	94
III.	Les défauts.....	96
III.1.	Définitions.....	96
III.2.	La présentation des défauts	97
III.2.1.	Les défauts de concentration initiale des réactifs.....	98
III.2.2.	Le défaut de présence d'impuretés dans le mélange réactionnel	101
III.2.3.	Le défaut d'augmentation de la température du fluide caloporteur.....	102
III.2.4.	Les défauts liés au coefficient d'échange thermique global	102
IV.	Prétraitement des données	105
IV.1.	Présentation de la méthode de détection	105
IV.2.	Capteur de température	106
IV.3.	Réduction de bruit.....	107
IV.3.1.	Filtre de Kalman	107
IV.3.2.	Marge de tolérance M_T et paramètre de mémoire n	110
V.	Méthode de détection	114
V.1.	Principe.....	114
V.1.1.	Modes sauf, dangereux et critique	114
V.1.2.	Fonctions de décision.....	115
V.2.	Calcul des seuils de détection.....	116
VI.	Validation expérimentale et numérique de la méthode de détection	118
VI.1.	Dans le cas d'un réacteur discontinu.....	118
VI.1.1.	Simulation numérique.....	118
VI.1.2.	Validation expérimentale.....	121
VI.2.	Dans le cas d'un réacteur semi-continu	123
VI.2.1.	Simulation numérique.....	123
VI.2.2.	Validation expérimentale.....	126

VII. Conclusion	128
------------------------------	------------

Chapitre IV

Diagnostic des défauts

I. Introduction	131
II. Synthèse bibliographique	131
II.1. Etat de l'art	131
II.2. Définitions	134
III. Prétraitement des données	135
III.1. Présentation de la méthode de diagnostic	135
III.2. Extraction de caractéristiques.....	136
IV. Méthode de diagnostic	138
IV.1. Principe	138
IV.2. Fenêtre glissante.....	139
IV.3. Séparateurs linéaires	140
IV.4. Diagrammes de décisions binaires (DDB).....	141
V. Validation expérimentale et numérique de la méthode de diagnostic	142
V.1. Dans le cas d'un réacteur discontinu	142
V.1.1. Simulation numérique	142
V.1.2. Validation expérimentale	146
V.2. Dans le cas d'un réacteur semi-continu.....	147
V.2.1. Simulation numérique	147
V.2.2. Validation expérimentale	151
VI. Conclusion	153
Conclusion générale	155
Références	158
Annexes	181
Production scientifique.....	211

Liste des figures

Figure 1. Répartition des sites industriels Seveso en France au 2014. Source MEDDE. 4

Chapitre I

Figure I.1. Représentation chronologique des principales catastrophes chimiques au 20^{ème} siècle. Source ARIA 10

Figure I.2. Structure de sélection des événements dans la base de données ARIA 19

Figure I.3. Répartition des 169 événements accidentels chimiques en France 20

Figure I.4. Nombre d'événements industriels chimiques en France de 1974 à 2014 dans la base de données ARIA 21

Figure I.5. Répartition des scénarios critiques dans l'industrie chimique française entre 1974 et 2014 22

Figure I.6. Répartition sectorielle des événements industriels chimiques signalés dans ARIA par type d'industrie chimique entre 1974 et 2014. 23

Figure I.7. Nombre de blessés et de décès par type d'industrie chimique pendant la période de 1974 à 2014 en France 24

Figure I.8. Les causes des 169 événements étudiés entre 1974 et 2014 26

Figure I.9. Répartition des causes initiales pour chaque type d'événement 31

Figure I.10. Matrice de classement des risques 35

Figure I.11. Diagramme d'emballlement thermique 37

Figure I.12. Répartition des 43 événements dus à l'emballlement thermique en France 38

Figure I.13. Répartition des événements d'emballlement thermique dans l'industrie chimique en France de 1988 à 2013 39

Figure I.14. Répartition des réactions responsables des emballlement thermiques en France.. 41

Figure I.15. Pourcentage des événements d'emballlement thermique dans les différentes industries chimiques en France 42

Figure I.16. Comparaison et répartition des réactions responsables d'emballlement thermique en France (Fr) et au Royaume-Uni (R.U) 49

Figure I.17. Comparaison du pourcentage des événements d'emballlement thermique dans les industries chimiques entre la France et le Royaume-Uni 50

Chapitre II

Figure II.1. Mécanisme simplifié de la réaction de perhydrolyse de l'acide formique 59

Figure II.2. Evolution de la pression de vapeur des composés en fonction de la température. 64

Figure II.3. Variation du coefficient d'échange thermique global U en fonction du nombre de tours de l'agitateur du RC1	65
Figure II.4. Représentation schématique de la configuration expérimentale de l'ARSST	70
Figure II.5. Evolution de la température T_1 (la température de la réaction) et T_2 au cours d'une expérience dans ARSST.	73
Figure II.6. Evolution de la capacité thermique en fonction de la température (à partir du logiciel de simulation Aspen).....	77
Figure II.7. Ajustement du modèle aux données expérimentales de la série 4	80
Figure II.8. Ajustement du modèle aux données expérimentales de la série 5	80
Figure II.9. Ajustement du modèle aux données expérimentales de la série 1	81
Figure II.10. Ajustement du modèle aux données expérimentales de la série 2	82
Figure II.11. Ajustement du modèle aux données expérimentales de la série 3	82
Figure II.12. Schéma du réacteur pilote METTLER RC1	83
Figure II.13. Profil de la température T_r obtenue par simulation et expérience de l'essai 1	86
Figure II.14. Profil de la température T_r obtenue par simulation et expérience de l'essai 2	86
Figure II.15. Profil de la température T_r obtenue par simulation et expérience de l'essai 3	87
Figure II.16. Profil de la température T_r obtenue par simulation et expérience de l'essai 4	88
Figure II.17. Profil de la température T_r obtenue par simulation et expérience de l'essai 5	89

Chapitre III

Figure III.1. Profil de la température T_r en présence d'un défaut de type δFA sous les conditions anormales : $[HCOOH] = 3,5 \text{ mol.L}^{-1}$	100
Figure III.2. Profil de la température T_r en présence d'un défaut de type δHP sous les conditions anormales : $[H_2O_2] = 3,5 \text{ mol.L}^{-1}$	100
Figure III.3. Profil de la température T_r en présence d'un défaut de type δCu sous les conditions anormales : $[CuSO_4] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$	101
Figure III.4. Profil de la température T_r en présence d'un défaut de type δT_j sous les conditions anormales : $T_j = 72 \text{ }^\circ\text{C}$	102
Figure III.5. Profil de la température T_r en présence d'un défaut de type δN_{tr} sous les conditions anormales : $N_{tr} = 200 \text{ tr.min}^{-1}$	104
Figure III.6. Profil de la température T_r en présence d'un défaut de type δQ_m sous les conditions anormales : $Q_m = 0,8 \text{ kg.s}^{-1}$	105
Figure III.7. Représentation schématique de la méthode de détection des défauts.....	106
Figure III.8. Les différentes étapes de l'algorithme de Kalman	109

Figure III.9. Influence des paramètres M_T et n sur RND	111
Figure III.10. Influence des paramètres M_T et n sur RFA	111
Figure III.11. Influence des paramètres M_T et n sur ADD	112
Figure III.12. Influence de M_T (mentionnée à côté de chaque point) sur RFA, RND et ADD pour $n = 10$	113
Figure III.13. Seuils $D_{Limit}(t)$, $S_{Limit}(t)$ et S_{80} comparés au profil de la température dans un mode normal $T_{Nominal}(t)$	115
Figure III.14. Seuils de détection (en haut) et fonction de décision (en bas) pour un exemple caractéristique de défaut.	116
Figure III.15. Histogrammes des durées nécessaires pour atteindre les seuils de sécurité pour chaque défaut dans le cas d'un réacteur discontinu.....	121
Figure III.16. Histogrammes des durées nécessaires pour atteindre les seuils de sécurité pour chaque défaut dans le cas d'un réacteur semi-continu.....	126
Chapitre IV	
Figure IV.1. Représentation schématique de la méthode de diagnostic des défauts.....	136
Figure IV.2. Les trois types de skewness et kurtosis	138
Figure IV.3. Méthode de localisation des défauts.....	139
Figure IV.4. Exemple de séparateur linéaire.....	140
Figure IV.5. Exemple de DDB pour la classification des défauts.....	142
Figure IV.6. Diagnostic des défauts dans la fenêtre temporelle $W = [30s : 330s]$ pour un réacteur discontinu	143
Figure IV.7. Diagnostic des défauts dans la fenêtre temporelle $W = [150s : 450s]$ pour un réacteur discontinu	144
Figure IV.8. Diagnostic des défauts dans la fenêtre temporelle $W = [450s : 750s]$ pour un réacteur discontinu	145
Figure IV.9. Diagnostic des défauts dans la fenêtre temporelle $W = [30s : 330s]$ pour un réacteur semi-continu.....	149
Figure IV.10. Diagnostic de défauts dans la fenêtre temporelle $W = [150s : 450s]$ pour un réacteur semi-continu.....	150
Figure IV.11. Diagnostic des défauts dans la fenêtre temporelle $W = [750s : 1050s]$ pour un réacteur semi-continu.....	151

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Les différentes méthodes d'analyse de risque.....	13
Tableau I.2. Les principales bases des données sur les événements chimiques. Source (ARIA, 2019)	16
Tableau I.3. Les causes possibles pour les trois industries chimiques présentant le plus grand nombre d'événements.....	27
Tableau I.4. Classe de conséquences pour chaque événement.....	33
Tableau I.5. Niveaux de fréquence d'occurrence d'un événement sur une période de 40 ans : 1974-2014	34
Tableau I.6. Nombre de blessés et de décès dus à des emballements thermiques en France pour chaque secteur l'industriel chimique de 1988 à 2013.....	43
Tableau I.7. Les causes possibles responsables à des événements d'emballements thermiques dans l'industrie chimique française	44
Tableau I.8. Les causes possibles des événements d'emballement thermique en France et au Royaume-Uni.....	51

Chapitre II

Tableau II.1. Les valeurs des paramètres cinétiques de l'Éq. (II.2) pour $T_{ref} = 67\text{ °C}$	60
Tableau II.2. Les valeurs des paramètres cinétiques de l'Éq. (II.5) pour $T_{ref} = 67\text{ °C}$	61
Tableau II.3. Les valeurs des paramètres cinétiques de l'Éq. (II.7) pour $T_{ref} = 67\text{ °C}$	61
Tableau II.4. Les valeurs des paramètres thermodynamiques de l'Éq. (II.9)	62
Tableau II.5. Conditions expérimentales de la modélisation cinétique pour $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,72\text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,009\text{ kg}$	71
Tableau II.6. Paramètres estimés et données statistiques à $T_{ref} = 413\text{ K}$ pour la décomposition spontanée du peroxyde d'hydrogène.....	81
Tableau II.7. Paramètres estimés et données statistiques à $T_{ref} = 413\text{ K}$ pour la décomposition catalysée du peroxyde d'hydrogène	83
Tableau II.8. Conditions de fonctionnement de la réaction dans le réacteur discontinu.....	85
Tableau II.9. Conditions de fonctionnement de la réaction dans le réacteur semi-continu	88

Chapitre III

Tableau III.1. Description des défauts considérés.....	98
Tableau III.2. Conditions de fonctionnement normales de la réaction	99

Tableau III.3. Influence des indicateurs M_T et n sur le taux de fausses alarmes, le taux de non-détections et le retard moyen à la détection.....	112
Tableau III.4. Amplitude des défauts pour définir le seuil dynamique $D_{Limit}(t)$	117
Tableau III.5. Amplitude des défauts pour définir le seuil dynamique $S_{Limit}(t)$	118
Tableau III.6. Paramètres de détection	119
Tableau III.7. Résultats de simulation pour la détection des défauts dans le cas d'un réacteur discontinu.....	120
Tableau III.8. Résultats expérimentaux de détection des défauts dans le cas d'un réacteur discontinu. X signifie que le défaut n'est pas détecté; ∞ signifie que le profil de température anormal n'atteint pas le seuil indiqué.....	122
Tableau III.9. Résultats de simulation pour la détection des défauts dans le cas d'un réacteur semi-continu	124
Tableau III.10. Résultats expérimentaux de détection des défauts dans le cas d'un réacteur semi-discontinu. X signifie que le défaut n'est pas détecté; ∞ signifie que le profil de température anormal n'atteint pas le seuil indiqué.....	127

Chapitre IV

Tableau IV.1. Paramètres de diagnostic des défauts pour le réacteur discontinu	142
Tableau IV.2. Matrice de confusion dans le cas d'un réacteur discontinu pour les défauts détectés précocement δFA , δHP , δCu , δT_j avec $W = [30s : 330s]$	144
Tableau IV.3. Matrice de confusion dans le cas d'un réacteur discontinu pour les défauts détectés précocement δN_{tr} , δQ_m , δT_j avec $W = [150s : 450s]$	145
Tableau IV.4. Matrice de confusion dans le cas d'un réacteur discontinu pour les défauts détectés tardivement δN_{tr} , δQ_m and δT_j avec $W = [450s : 750s]$	146
Tableau IV.5. Résultats expérimentaux de diagnostic des défauts dans le cas d'un réacteur discontinu. X: signifie que le défaut n'est pas détecté	146
Tableau IV.6. Paramètres de diagnostic des défauts pour le réacteur semi-continu.	148
Tableau IV.7. Matrice de confusion dans le cas d'un réacteur semi-continu pour les défauts δF_{FA} , δHP , δCu , δT_j avec $W = [30s : 330s]$	149
Tableau IV.8. Matrice de confusion dans le cas d'un réacteur semi-continu pour les défauts détectés précocement δF_{FA} , δT_j , δN_{tr} et δQ_m , avec $W = [150s : 450s]$	150
Tableau IV.9. Matrice de confusion dans le cas d'un réacteur semi-continu pour les défauts détectés tardivement δF_{FA} , δT_j , δN_{tr} et δQ_m avec $W = [750s : 1050s]$	151

Tableau IV.10. Résultats expérimentaux de diagnostic des défauts dans le réacteur semi-continu. X: signifie que le défaut n'est pas détecté	152
---	-----

Liste des nomenclatures

Abréviations

ADD	Average Delay to Detection (Retard moyen à la détection)
AMDEC	Analyse des Modes de Défaillances, de leurs Effets et de leur Criticité
APR	Analyse Préliminaire des Risques
ARC	Accelerating Rate Calorimeters
ARIA	Analyse Recherche et Information sur les Accidents
ARSST	Advanced Reactive System Screening Tool (Calorimètre pseudo-adiabatique)
BDD	Binary Decision Diagram (Diagramme de décision binaire)
BDF	Backward Differentiation Formula
C1,...C5	Classes de gravité
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ER	ERreur de séparation
F0,...F4	Classes de Fréquence
F1, F1',...F6	Faults (Défauts)
FA	Formic Acid (Acide formique)
FDI	Fault Detection and Isolation (Détection et localisation de défauts)
GPL	Gaz de Pétrole Liquéfié
HAZOP	HAZard and OPerability analysis (Analyse de risques et de sécurité de fonctionnement)
HIRA	Hazard Identification and RAnking (Identification et classement des dangers)
HP	Hydrogen Peroxide (Peroxyde d'hydrogène)
I2SI	Integrated Inherent Safety Index (Indice de sécurité inhérente intégré)
ICPE	Installation Classée pour la Protection de l'Environnement
ISO	International Organization for Standardization (Organisation internationale de normalisation)
KPCA	Kernel Principal Component Analysis (Analyse en composantes principales à noyau)
KPIs	Key Performance Indicators (Indicateurs de performance clés)

LOPA	Layer Of Protection Analysis (Analyse de couche de protection)
MOSAR	Méthode Organisée Systémique d'Analyse des Risques
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Économiques
ODE23s	Ordinary Differential Equations solver (Solveur d'équations différentielles ordinaires)
PAA	PeroxyAcetic Acid (Acide peroxyacétique)
PCA	Principal Component Analysis (Analyse en composantes principales)
PFA	PeroxyFormic Acid (Acide peroxyformique)
PIB	Produit Intérieur Brut
PPRT	Plan de Prévention des Risques Technologiques
PSA	Probabilistic Safety Assessment (Évaluation probabiliste de la sécurité)
Pt100	Sondes Platine avec une résistance de 100 ohms
QTA	Qualitative Trend Analysis (Analyse de tendance qualitative)
RC1	Réacteur Calorimètre
REX	Retour d'EXpérience
RFA	False Alarm Rate (Taux de fausse alarme)
RNA	Réseau de Neurones Artificiels
RND	Non Detection Rate (Taux de non détection)
TNT	Trinitrotoluène
UE	Union Européenne
VSP	Vent Sizing Package (Calorimètre pseudo-adiabatique)
W	Windows (Fenêtre)
Wt	Weight (poids)

Indices

0	État initial
δ	Variation d'un paramètre
j	Composé : l'Acide peroxyformique ($HCOOH$), Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), Acide formique ($HCOOH$), Eau (H_2O) ou Sulfate de cuivre ($CuSO_4 (II)$)

k	Moment
x	Position : à l'intérieur de l'échangeur de chaleur (<i>ext</i>), à travers la paroi du réacteur (<i>par</i>) ou dans le milieu réactionnel (<i>int</i>).
y	Réaction : Perhydrolyse de l'acide formique (<i>perh</i>), première décomposition de l'acide peroxyformique (<i>decomp1</i>), seconde décomposition de l'acide peroxyformique (<i>decomp2</i>), décomposition spontanée de peroxyde d'hydrogène (<i>spont</i>) ou décomposition de peroxyde d'hydrogène par le catalyseur Cu^{2+} (<i>cat_A</i> et <i>cat_B</i>). $decomp = decomp3 = spont + (cat_A + cat_B)$

Symboles grecs

α	Coefficient positif qui ajuste la vitesse de convergence de l'algorithme	
β	Facteur de proportionnalité	(J.Pa ⁻¹ .s ⁻¹)
$\beta_{\text{électrique}}$	Taux de chauffage électrique	(°C. min ⁻¹)
$\Delta H_{r,y}$	Enthalpie de la réaction y	(J.mol ⁻¹)
ΔH_v	Chaleur de vaporisation spécifique molaire	(J.mol ⁻¹)
λ_x	Conductivité thermique dans x	(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
u_k	Vecteur d'entrées ou de commandes connues	
μ_x	Viscosité dynamique du fluide	(Pa.s)
μ_w	Viscosités dynamiques prises à T_w	(Pa.s)
ρ	Masse volumique du fluide	(kg.m ⁻³)
σ^2	Variance	
Φ	Inertie thermique du système (une valeur caractéristique de 1,04)	
ω	Fonction objective	

Nomenclature

A	Matrice d'état	
A_a	Surface de transfert de chaleur	(m ²)
A_t^T	Paramètre vecteur	

B	Matrice d'entrée	
B_t^T	Vecteur avec coordonnées positives	
C	Matrice d'observation du système	
C_{P_x}	Capacité thermique massique dans x	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
$\hat{C}_{P_{insert}}$	Capacité calorifique de la cellule d'essai	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
$\hat{C}_{P_{liq}}, \hat{C}_{P_r}$	Capacité thermique massique du mélange réactionnel	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
D	Diamètre intérieur du réacteur	(m)
D_A	Diamètre caractéristique de l'agitateur	(m)
D_e	Diamètre hydraulique équivalent	(m)
D_i	Diamètre intérieur de la paroi de la double enveloppe	(m)
$D_{limit}(t)$	Premier seuil dynamique	
$D(t)$	Fonction de décision	
e	Épaisseur de la paroi du réacteur	(m)
E	Espérance mathématique	
$E_{a,y}$	Energie d'activation de la réaction y	(J.mol ⁻¹)
F_{FA}	Débit d'ajout de l'acide formique	(L.s ⁻¹)
$f(T_r(t))$	Température filtrée	(°C)
h_x	Coefficient de transfert de chaleur dans x	(W.m ⁻² .K ⁻¹)
$[j]$	Concentration du composé chimique j	(mol.L ⁻¹)
K	Taille de la fenêtre	
$k_{0,y}$	Facteur pré-exponentiel de la réaction y	
K^C	Paramètre d'équilibre de la réaction de perhydrolyse	
K_{FAD}^C	paramètre dissociation de l'acide formique	
K_{k+1}	Gain de Kalman optimal	
k_y	Constante de vitesse de la réaction y	
m	Masse de la cellule	(kg)
m_j	Masse du composé j	(kg)
m_r	Masse du mélange réactionnel	(kg)
M	Matrice regroupant les données à séparer	

M^+	Pseudo inverse de la matrice M	
M_j	Masse molaire du compose j	(kg.mol ⁻¹)
M_T	Marge de tolerance de la température	(°C)
n	Paramètre mémoire	
n_j	Nombre de moles du compose j	(mol)
$\dot{n}_{j,out}$	Débit molaire d'évaporation de l'espèce j	(mol.s ⁻¹)
N	Nombre d'observations	
N_{tr}	Vitesse d'agitation	(tr.min ⁻¹)
p	Position de la fenêtre	(s)
P	Matrice de covariance d'erreurs	
P_j	Pression de vapeur du composant j	(Pa)
P_k	Matrice de covariance	
$P(T)$	Pression de vapeur à température T	(Pa)
q_{ech}	Débit de chaleur échangée	(J.s ⁻¹)
q_{loss}	Chaleur perdue due à l'évaporation	(J.mol ⁻¹)
q_r	Débit de chaleur dû aux réactions chimiques	(J.s ⁻¹)
Q_j	Débit molaire du compose j	(mol.s ⁻¹)
Q_k	Matrice de covariance du système	
Q_m	Débit massique de fluide caloporteur	(kg.s ⁻¹)
R^2	Coefficient de détermination	(%)
R_k	Matrice de mesure du système	
r_j	Cinétique de formation ou de disparition du composé j	(mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
R	Constante des gaz parfaits	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
R_y	Vitesse de la réaction y	(mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
S_{80}	Seuil statique	
$S_{limit}(t)$	Deuxième seuil dynamique	
S_p	Section de passage	(m ²)
T_1, T_2	Thermocouples du calorimètre ARSST	(°C)
T_{aj_0}	Température d'ajout de l'acide formique dans l'alimentation	(°C)

T_j	Température de la double enveloppe	(°C)
T_{max}	Température maximale	(°C)
T_{onset}	Température du début de la réaction de décomposition	(°C)
T_r	Température de la réaction	(°C)
T_{ref}	Température de référence	(°C)
T_W	Température de la paroi du réacteur	(°C)
U	Coefficient global de transfert thermique	(W.m ⁻² .K ⁻¹)
V_{liq}, V_{gas}	Volume de la phase liquide/gazeuse.	(L)
V_r	Volume du mélange réactionnel	(L)
w_j	Pourcentage massique du composant j	(%)
x	Observation	
$\bar{x}$	Moyenne des observations	
x_j	Fraction molaire du composant j	(mol)
x_k	Vecteur d'état du système	
y_i	Observation expérimentale	
$\hat{y}_i$	Estimation obtenue numériquement	
$\bar{y}_i$	Valeur moyenne des observations expérimentales	
y_k	Vecteur de mesures	

Résumé

L'histoire des événements accidentels dans les industries chimiques montre que leurs conséquences sont souvent graves sur les plans humain, environnemental et économique. Cette thèse vise à proposer une approche de détection et de diagnostic des défauts dans les procédés chimiques afin de prévenir ces événements accidentels. La démarche commence par une étude préalable qui sert à identifier les causes majeures responsables des événements industriels chimiques en se basant sur le retour d'expérience (REX). En France, selon la base de données ARIA, 25% des événements sont dus à l'emballlement thermique à cause d'erreurs d'origine humaine. Il est donc opportun de développer une méthode de détection et de diagnostic précoce des défauts dus à l'emballlement thermique. Pour cela nous développons une approche qui utilise des seuils dynamiques pour la détection et la collecte de mesures pour le diagnostic. La localisation des défauts est basée sur une classification des caractéristiques statistiques de la température en fonction de plusieurs modes défectueux. Un ensemble de classificateurs linéaires et de diagrammes de décision binaires indexés par rapport au temps sont utilisés. Enfin, la synthèse de l'acide peroxyformique dans un réacteur discontinu et semi-continu est considérée pour valider la méthode proposée par des simulations numériques et ensuite expérimentales. Les performances de détection de défauts se sont révélées satisfaisantes et les classificateurs ont démontré un taux de séparabilité des défauts élevés.

Mots clés : Événements accidentels chimiques ; Sécurité des procédés chimiques ; Retour d'expérience ; Emballlement thermique ; Détection et diagnostic de défauts.

Abstract

The history of accidental events in chemical industries shows that their human, environmental and economic consequences are often serious. This thesis aims at proposing an approach of detection and diagnosis faults in chemical processes in order to prevent these accidental events. A preliminary study serves to identify the major causes of chemical industrial events based on experience feedback. In France, according to the ARIA database, 25% of the events are due to thermal runaway because of human errors. It is therefore appropriate to develop a method for early fault detection and diagnosis due to thermal runaway. For that purpose, we develop an approach that uses dynamical thresholds for the detection and collection of measurements for diagnosis. The localization of faults is based on a classification of the statistical characteristics of the temperature according to several defectives modes. A multiset of linear classifiers and binary decision diagrams indexed with respect to the time are used for that purpose. Finally, the synthesis of peroxyformic acid in a batch and semi batch reactor is considered to validate the proposed method by numerical simulations and then experiments. Faults detection performance has been proved satisfactory and the classifiers have proved a high isolability rate of faults.

Keywords: Chemical accidental events; Process safety; Experience feedback; Thermal runaway; Faults detection and diagnosis.

Introduction générale

Depuis la révolution industrielle, un grand nombre d'événements accidentels ont eu lieu dans le monde entier, laissant derrière eux des impacts négatifs sur les vies humaines, les installations, l'environnement et l'image de l'industrie (Gomez et al., 2008).

L'important développement des industries chimiques rend leurs fonctionnements plus complexes à maîtriser. Avec la grande diversité des activités de l'industrie chimique, les nombreux risques associés, peuvent expliquer l'augmentation des événements accidentels au cours des dernières décennies (Malich et al., 1998). Selon les statistiques de ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie - MEDDE, 14% des événements industriels signalés en France en 2014 sont survenus dans l'industrie chimique uniquement. En plus, la localisation de ces industries manipulant des substances dangereuses dans des zones densément peuplées aggrave la situation (Reniers et al., 2006). En France, les industries présentant des risques d'accidents majeurs (classées Seveso) sont situées parfois dans des régions où la population est nombreuse comme les régions Ile de France, Nord Pas de Calais, Provence Alpes Côte d'Azur, Alsace, Rhône Alpes et la Normandie (Figure 1). Récemment, la Normandie a subi dernièrement (jeudi 26 septembre 2019) un incendie d'un stockage des hydrocarbures dans l'usine Lubrizol située à Rouen, une usine classée Seveso seuil haut, située à quelques mètres des habitations. La forte présence de sites classés Seveso en Normandie au niveau de l'estuaire de la Seine (85 sites Seveso, selon les statistiques issues de MEDDE en 2014), a été un facteur essentiel dans la naissance au projet AMED (Analyse Multidisciplinaire des Effets Domino), avec la volonté régionale de la Normandie et la participation de l'Union Européenne qui a rendu ce projet viable et réalisable.

En revanche, des catastrophes majeures telles que Seveso en 1976, Bhopal en 1984, Mexico en 1988, AZF Toulouse en 2001 et Rouen 2019, sont à l'origine d'une prise de conscience renforcée, qui a conduit à une évolution importante de la réglementation et au déploiement de nombreux efforts dans le domaine de la sécurité des procédés chimiques. A ce titre, l'amélioration de la sécurité des procédés a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche, rapports ou procédures sur les événements chimiques. (Khan and Abbasi, 1999; Balasubramanian and Louvar, 2002; Nivolianitou et al., 2006; Sales et al., 2007; Gomez et al., 2008; Saada et al., 2015; Alileche et al. 2015; Makino, 2016).

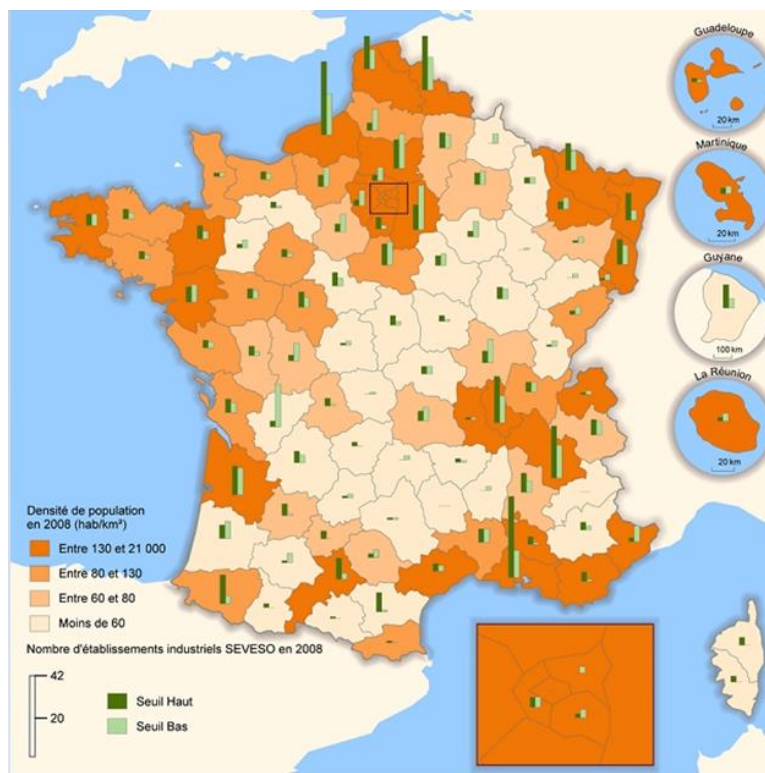


Figure 1. Répartition des sites industriels Seveso en France au 2014. Source MEDDE.

Dans ce contexte, ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet régional AMED et son objectif est tout d'abord de réaliser une étude basée sur le retour d'expérience permettant d'analyser les risques liés à l'industrie chimique et de déterminer les causes principales amenant à des événements accidentels. Ensuite, en se basant sur les résultats trouvés, une méthode de détection et de diagnostic des défauts est développée afin de prévenir les événements accidentels liés à l'emballage thermique dans les industries chimiques. Le manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une étude basée sur le retour d'expérience (REX) qui a été effectuée sur 169 événements industriels chimiques en France en utilisant la base des données ARIA. Cette étude permet de déduire que l'emballage thermique est le principal scénario critique dans l'industrie chimique.

Dans le but d'améliorer la sécurité des procédés, un exemple de réaction conduisant à un emballage thermique est proposé pour étudier ce problème. Le système « test » choisi est la réaction de perhydrolyse de l'acide formique, qui est une réaction exothermique et verte, cependant elle représente un risque thermique. Cette réaction est utilisée pour valider la méthode de détection et de diagnostic proposée dans la suite du mémoire. Le deuxième chapitre détaille un modèle cinétique et thermique de cette réaction. Ce modèle a été complété par la

modélisation de la réaction de décomposition de peroxyde d'hydrogène en présence ou en absence de catalyseur. Le modèle global a ensuite été validé expérimentalement dans le réacteur pilote RC1.

Le troisième chapitre propose une méthode de détection des défauts basée sur le profil de température du milieu réactionnel. En effet, la température maximale de la réaction varie en présence de défauts et le suivi de ce paramètre permet d'éviter l'apparition de réactions d'emballement. La méthode proposée utilise un double seuil dynamique pour la détection et la collecte des mesures de température en vue d'un diagnostic.

Pour terminer, le dernier chapitre présente une méthode de diagnostic des défauts afin d'identifier le défaut détecté. Cette méthode combine des séparateurs linéaires et des diagrammes de décisions binaires avec une fenêtre glissante qui capture les caractéristiques statistiques essentielles des mesures de température une fois le défaut détecté. La méthode proposée a été validée sur la réaction de perhydrolyse de l'acide formique dans le réacteur RC1 en mode discontinu et semi-continu.

Chapitre I

L'analyse du risque d'emballlement thermique

I. Introduction	9
I.1. Le contexte réglementaire	11
I.1.1. La législation européenne	11
I.1.2. La législation française	11
I.2. L'analyse des risques pour la prévention des événements accidentels	12
II. Les événements industriels chimiques	14
II.1. Le retour d'expérience	14
II.2. Les bases de données	15
II.3. Les événements industriels chimiques en France	16
II.3.1. L'industrie chimique en France	16
II.3.2. La méthodologie	17
II.3.3. Résultats de retour d'expérience	21
II.3.4. Le bilan	35
III. Les événements d'emballlement thermique	36
III.1. L'emballlement thermique	36
III.2. Les événements d'emballlement thermique en France	37
III.2.1. La sélection des données	37
III.2.2. Evolution des événements dans le temps	38
III.2.3. Les réactions impliquées	39
III.2.4. Les industries concernées	41
III.2.5. Les conséquences humaines	42
III.2.6. Les causes des événements	43
III.2.7. Les leçons tirées	47
III.2.8. Comparaison des événements d'emballlements thermique dans les industries française, américaine et anglaise	48
IV. Conclusion	51

I. Introduction

Ces dernières décennies, l'industrie chimique a connu une série d'accidents catastrophiques qui sont inscrits dans la mémoire collective. A titre d'exemple, la destruction d'une usine chimique à Flixborough au 1^{er} juin 1974 au Royaume-Uni due à une explosion de 50 tonnes de cyclohexane, cette catastrophe a entraîné le décès de 28 employés, de nombreux blessés et des dommages pour la population voisine. Deux ans après, un désastre est survenu à Seveso en Italie le 10 juillet 1976. Le disque de rupture d'un réacteur a éclaté suite à l'augmentation de température et de pression dans le réacteur dues à une réaction secondaire exothermique. L'éclatement du conteneur a provoqué le rejet de grandes quantités de dioxines dans l'atmosphère provoquant des dégâts environnementaux graves. Au total, 736 personnes sont évacuées et 193 suivent des traitements médicaux. Si cette catastrophe n'a pas eu de conséquences mortelles, elle a cependant fait avancer la réglementation européenne.

Le 3 décembre 1984, l'Inde s'est réveillée avec une catastrophe survenue dans une usine chimique située à Bhopal, il s'agit d'une libération de 40 tonnes de gaz toxiques dans une installation de fabrication de pesticides. Cet accident catastrophique a entraîné au moins la mort de 10 000 personnes et plus d'un demi-million d'habitants ont été affectés au total. C'est la plus grande catastrophe chimique de l'histoire. Dans la même année, exactement en 19 novembre 1984 à San Juan Ixhuatepec en Mexique, un énorme incendie et des explosions se produisent sur une zone de stockage de gaz de pétrole liquéfié (GPL). La zone est totalement détruite, et environ 500 personnes sont décédées, 7 000 personnes blessées, et 39 000 personnes évacuées. En France, une catastrophe chimique a lieu le 21 Septembre 2001 dans l'usine AZF à Toulouse. L'explosion d'un stock de 300 tonnes de nitrate d'ammonium a détruit l'usine, entraînant la mort de 31 personnes, 2500 blessés et de lourds dégâts matériels.

La Figure I.1 présente une chronologie des principales catastrophes chimiques depuis le début du 20^{ème} siècle.

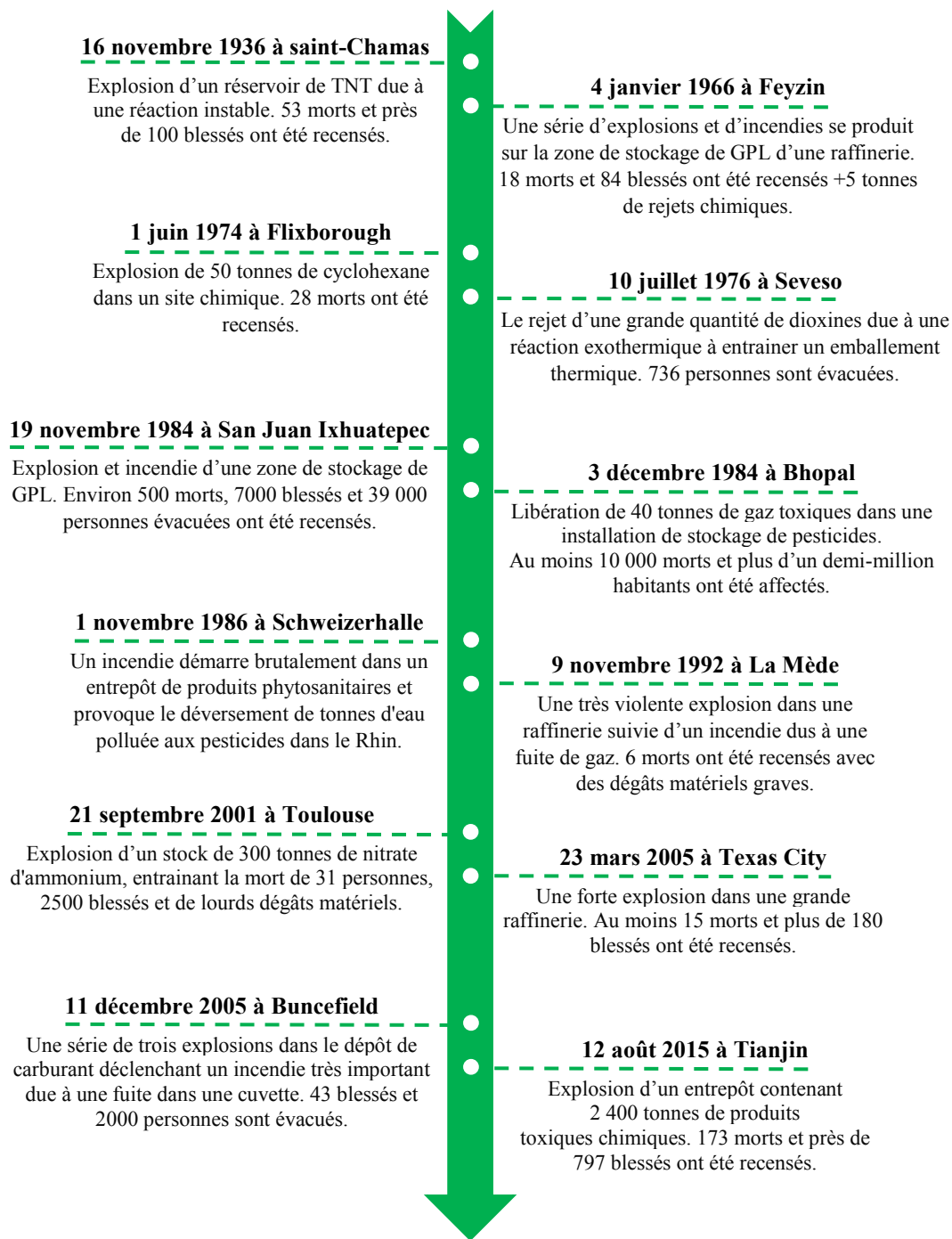


Figure I.1. Représentation chronologique des principales catastrophes chimiques au 20^{ème} siècle. Source ARIA.

Depuis la série de catastrophes chimiques des dernières décennies, de nombreux efforts ont été fournis pour améliorer la sécurité des procédés (Sengupta et al., 2016) : des réglementations strictes en matière de risque industriel ont été élaborées, ainsi que la recherche scientifique dans

ce domaine augmentait (Khan et al., 2015) afin de prévenir les événements accidentels dans le future.

I.1. Le contexte réglementaire

D'un point de vue réglementaire, différentes législations ont été votées par l'Union Européenne et la France pour prévenir les risques chimiques majeurs et renforcer les exigences réglementaires telles que :

I.1.1. La législation européenne

La directive Seveso qui est la directive européenne la plus connue sur la gestion des risques des installations industrielles, a été adoptée en 1982 à la suite de la catastrophe de Seveso en Italie en 1976, connu après sous le nom de « Directive Seveso 1 ». Cette directive impose aux états membres de l'Union Européenne d'identifier les sites industriels présentant des risques d'événements majeurs et de maintenir un niveau élevé de prévention.

En 1996, la directive « Seveso 2 » a été promulguée pour renforcer et introduire certaines nouveautés comme la notion de prévention des accidents et de classification des installations en fonction de deux seuils : Seveso seuil bas et Seveso seuil haut. Les deux types de sites font l'objet d'une enquête publique avec étude de danger.

En 2015, la nouvelle directive « Seveso 3 » a été promulguée pour renforcer les obligations déjà imposées aux industriels de contrôler les événements majeurs impliquant des produits chimiques.

I.1.2. La législation française

La loi française de 1976 relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) en matière de risques industriels, cette loi élargit le champ d'application de la loi de 1917 sur les installations insalubres et introduit deux notions : l'étude d'impacts sur l'environnement et l'étude de dangers. Une installation classée pour la protection de l'environnement est un terme utilisé pour désigner toute exploitation industrielle ou agricole susceptible de créer des risques ou de provoquer des pollutions ou nuisances pour la sécurité et la santé des habitants.

En 2000, la directive Seveso 2 a été promulguée, à cet effet une transposition de la directive Seveso 2 en droit français a été mise en œuvre afin d'établir une correspondance entre l'ICPE et la directive Seveso.

Depuis la catastrophe d'AZF en 2001, la France a décidé de modifier sa réglementation en matière de gestion des risques en incluant la notion de fréquence et de probabilité dans l'évaluation des risques (Lenoble and Durand, 2011; Taveau, 2010). C'est la nouvelle loi française des risques « loi Bachelot » n°2003-699 du 30 juillet 2003. Cette loi comprend un plan de prévention des risques technologiques résumé en trois conditions :

- Réduire les risques à la source,
- Redéfinir les plans d'urbanisme et de construction,
- Renforcer les bâtiments ou exproprier les résidences les plus exposées.

En 2015, la loi sur les risques a été modifiée pour renforcer la gestion des risques industriels majeurs en introduisant l'élaboration de Plans de Prévention des Risques Technologiques (PPRT) qui permettent de déménager, si nécessaire, les habitants des zones les plus dangereuses et obligeant les industries à réduire les risques à la source.

L'application de ces lois européennes et françaises exige que les industries procèdent à une analyse des risques afin de démontrer aux autorités et à la société civile qu'elles sont en mesure de contrôler et de réduire les risques liés à leur domaine d'activité et de renforcer leur sécurité.

I.2. L'analyse des risques pour la prévention des événements

Les lois européennes et françaises citées précédemment obligent les industries à réaliser des études concernant l'analyse des risques. La norme ISO 31010 (2010) qui est une référence en matière de management des risques, fournit des principes fondamentaux pour réaliser une gestion des risques efficace. Le rôle de l'analyse des risques est d'identifier les sources et le degré de risque pouvant causer des dommages à l'homme, à l'environnement ou aux biens, et d'ajouter des mesures préventives appropriées pour éliminer ou maîtriser ces risques. L'analyse du risque d'accidents a débuté dans les années 1970 selon Kletz (1999) à la suite de la succession d'accidents majeurs et des progrès de l'industrie chimique (Planas et al., 2014).

Différentes méthodes d'analyse des risques dans l'industrie chimique sont connues, le Tableau I.1 donne un aperçu de ces méthodes (Flaus, 2013). Cependant, ces méthodes ont des limitations qui rendent leur utilisation critique (Baybutt, 2015, 2014).

Tableau I.1. Les différentes méthodes d'analyse de risque.

Méthodes	Description
APR	Identification et évaluation des risques pour des équipements en cours de conception, par la suite la hiérarchisation de ces risques et la proposition des mesures de sécurité adéquates.
AMDEC	Analyse des modes de défaillances, de leurs effets et de leur criticité pour les risques a priori et la proposition des mesures à prendre pour les réduire.
HAZOP	Identification de toutes les déviations possibles du système qui présente un risque pour le personnel ou les équipements et l'évaluation des risques associés.
What-if	Identification des équipements pouvant être défaillants et évaluation de leur risque.
Arbres de défaillance	Identification de toutes les combinaisons possibles pouvant conduire à un événement redouté.
Analyse des Barrières	Analyse des barrières à mettre en place pour empêcher l'occurrence du risque et la réduction de leur importance
Arbres d'événement	Identification et détermination des séquences des événements possibles qui se produisent à la suite d'un événement initiateur.
Nœud papillon	Analyse de risque par la combinaison à la fois de l'arbre de défaillance et de l'arbre d'événement
MOSAR	La décomposition du système à étudier en sous-systèmes, et l'analyse et l'évaluation des risques de chaque sous-système ainsi que les interactions possibles entre eux
LOPA	Évaluation des barrières de sécurité existantes sur un système et l'identification éventuelle de besoins en barrières.

Dans la littérature scientifique, plusieurs articles, rapports, livres (Crowl and Louvar, 2001; Mannan, 2013; Sanders, 2015) ou procédures sur la prévention des événements chimiques redoutés ont été écrits pour améliorer la sécurité des procédés.

Différentes méthodologies concernant les analyses de risque ont été publiées. Par exemple, l'approche populaire du nœud papillon utilisée pour identifier les scénarios d'événements (de Dianous and Fiévez, 2006; Delvosalle et al., 2006, 2005; Gowland, 2006), ou la théorie bayésienne utilisée dans les travaux de Meel et al. (2007) et qui complète l'approche du nœud papillon (Badreddine and Amor, 2010; Khakzad et al., 2013). Khan and Abbasi (1998a) suggèrent une nouvelle méthodologie d'identification et de classement des dangers HIRA (Hazard Identification and Ranking) qui indique la gravité de l'accident probable. Khan and Abbasi (2001) ont mis au point une méthodologie d'analyse optimale des risques. Un autre

exemple est donné par Papazoglou et al. (1992) qui présentait un ensemble de procédures et de méthodologies pour l'évaluation probabiliste de la sécurité PSA (Probabilistic Safety Assessment) dans les usines de produits chimiques. Rossing et al. (2010) ont proposé une méthodologie basée sur le retour d'expérience et la méthode HAZOP. D'autres méthodologies d'analyse de risque ont été discutées et comparées dans plusieurs articles (Khan and Abbasi, 1998b; Rouvroye and van den Blik, 2002; Tixier et al., 2002).

Al-shanini et al. (2014) ont également proposé une modélisation systématique des événements à partir de retours d'expériences sur les accidents. Khan and Amyotte (2004) et Edwards and Lawrence (1993) ont proposé la première méthode de quantification de la sécurité inhérente « Inherent safety ». Cette approche proactive utilise des mesures de conception de base pour éliminer, prévenir et réduire les risques. Khan and Amyotte (2004) ont utilisé la même approche et ont proposé un nouvel outil appelé I2SI (Integrated Inherent Safety Index) pour l'évaluation de la sécurité intrinsèque. Dans le même contexte, Tugnoli et al. (2007) ont proposé un autre outil basé sur l'évaluation des indicateurs de performance clés KPIs (Key Performance Indicators).

Alileche et al. (2015) ont constaté que l'industrie ne dispose toujours pas d'orientations claires et sans ambiguïté sur les exigences concernant l'évaluation des scénarios domino. Antonioni et al. (2009) et Cozzani et al. (2014) ont proposé des méthodes pour inclure les effets domino dans l'analyse quantitative du risque. Alileche et al. (2017) ont développé un modèle spécifique pour l'évaluation de scénarios à effet domino basé sur l'analyse d'arbres événementiels. En analysant les événements survenus, nous pouvons en tirer des enseignements et éviter que les mêmes accidents ne se reproduisent (Grossel, 2002). Cependant, l'efficacité de l'apprentissage des accidents peut souvent être mise en doute. Dans de nombreux cas, le processus d'apprentissage s'arrête à l'étape du rapport (Zhao et al., 2014).

Enfin, le choix d'une méthode d'analyse des risques est basé essentiellement sur l'analyse des événements accidentels passés, afin d'extraire des informations importantes sur le type de ces événements, leurs causes et leurs conséquences, etc. Les informations extraites des événements constituent le Retour d'Expérience (REX). Ce dernier constitue la base de différentes méthodes d'analyse de risque, et permet la détermination de la fréquence et de la gravité des événements.

II. Les événements industriels chimiques

II.1. Le retour d'expérience

Le retour d'expérience (REX) constitue un outil important d'apprentissage dont l'objectif est d'apprendre pour progresser. Le REX sert à faire une analyse méthodique et rigoureuse d'un événement. Il s'agit d'enrichir les connaissances sur un événement passé dans le but de comprendre les circonstances, les causes et les conséquences qui ont conduit à cet événement afin de tirer des enseignements pour l'avenir. Dans la littérature, différents auteurs étudient les événements passés (Ale et al., 2017; Balasubramanian and Louvar, 2002; Gomez et al., 2008; Khan and Abbasi, 1999; Makino, 2016; Nivolianitou et al., 2006; Planas-Cuchi et al., 1997; Saada et al., 2015; Sales et al., 2007; Sonnemans and Körvers, 2006; Uth, 1999).

La démarche d'un processus REX peut être résumée en 3 étapes :

- Identification des types d'événements à étudier.
- Collecter les informations adéquates à partir des événements passés (les circonstances, les causes)
- La définition, la planification et le suivi des actions correctives à mener.

II.2. Les bases de données

L'exploitation d'une ou de plusieurs bases de données est une étape essentielle pour rechercher les événements passés et identifier les informations nécessaires à l'élaboration d'une analyse de risque.

Il existe plusieurs bases de données sur les événements industriels chimiques en France et dans le monde généralement géré par un organisme gouvernemental. Ces bases sont illustrées dans le Tableau I.2 :

Tableau I.2. Les principales bases des données sur les événements chimiques. Source (ARIA, 2016).

Base de données	Signification	Pays	Description
ARIA	Analyse, Recherche et Information sur les Accidents	France	Répertoire les incidents, les accidents, etc. survenus en France ou à l'étranger.
CSB	Chemical Safety Board	États-Unis	Contient les rapports d'enquêtes accidents chimiques aux États-Unis.
FACTS	Failure and Accidents Technical information System	Pays-Bas	Rassemble des fiches sur près de 24 000 accidents ou incidents impliquant des matières dangereuses dans le monde.
MARS	Major Accident Reporting System	Union Européenne	Centralise les informations sur les accidents majeurs survenus dans les installations industrielles des pays de l'UE et de l'OCDE.
MHIDAS	Major Hazard Incident Data Service	Royaume-Uni	Collecte les accidents datés depuis 1900 survenus dans l'Etats-Unis, Royaume-Uni et le monde entier.
RISCAD	Relief Information System for Chemical Accidents Database	Japon	Base de données japonaise sur les accidents chimiques au Japon.
ZEMA	Zentrale Melde- und Auswertestelle für Störfälle und Störungen in verfahrenstechnischen Anlagen	Allemagne	Centralise les informations sur les accidents survenus dans les installations industrielles en Allemagne.

II.3. Les événements industriels chimiques en France

II.3.1. L'industrie chimique en France

Malgré une étude approfondie de la littérature sur les événements chimiques en France, nous n'avons trouvé aucune référence ayant traité des données relatives à des événements industriels chimiques spécifiquement en France. Ce manque de donnée est relativement surprenant car l'industrie chimique française est importante pour son économie. En effet, c'est le troisième grand secteur industriel après le secteur de l'automobile et la métallurgie, il représente 0,8% du PIB avec un chiffre d'affaire de 70 milliards d'euros en 2017.

La France se place ainsi au sixième rang mondial des pays producteurs des produits chimiques, après la Chine (premier chimiste mondial depuis 2009), les Etats-Unis, le Japon, l'Allemagne, et la Corée du Sud, et au second rang en Europe en 2017. Le secteur chimique se caractérise par une contribution significative aux échanges extérieurs, c'est le premier secteur exportateur en France avec 58,7 milliards d'euros à l'export en 2017. Les industries chimiques emploient environ 165 000 salariés en 2017, dans 3335 entreprises dont 94% sont des Très Petites Entreprises (TPE) et des Petites et Moyennes Entreprises (PME) (UIC, 2016). En 2014, l'industrie chimique représentait 14% des événements industriels signalés en France (ARIA, 2016). En plus, les industries chimiques sont souvent situées à proximité de zones peuplées (Zampa et al., 1996).

Dans cette étude, nous avons rassemblé et étudié les événements accidentels de l'industrie chimique en France entre 1974 et 2014 en se basant sur la base de données ARIA. Dans un premier temps, nous avons analysé les causes et les conséquences d'événements dans les différents secteurs de l'industrie chimique en France. Ensuite, une analyse de risque a été réalisée sur la base de la matrice de risque proposée dans l'ISO 17776 (2000).

II.3.2. La méthodologie

II.3.2.1. La description de la base de données ARIA

Les bases de données sur les événements accidentels peuvent servir de source d'informations pour élaborer des stratégies pour les interventions d'urgence (Gomez et al., 2008; Zhang et al., 2008). La base de données ARIA peut être considérée comme robuste car c'est l'une des principales bases de données européennes disponible sur les accidents technologiques avec FACTS et MIHDAS (INERIS, 2016). ARIA a également été exploitée dans plusieurs études scientifiques pour décrire différents accidents technologiques (Casson Moreno et al., 2016; Casson Moreno and Cozzani, 2015; Cozzani et al., 2010; Dakkoune et al., 2018b; Dakkoune et al., 2019; Hemmatian et al., 2014; Kirchsteiger, 1999; Okoh and Haugen, 2014; Ramírez-Camacho et al., 2017; Renni et al., 2010; Tauseef et al., 2011; Trávníček et al., 2018).

ARIA est une base de données ouverte gérée par le ministère français de l'écologie, développement durable et énergie depuis 1992. Cette base de données répertorie plus de 43 000 événements accidentels qui sont survenus en France et dans le monde. Elle est destinée à fournir les conséquences, les circonstances et les causes des événements et les leçons apprises sur les événements technologiques et industriels passés.

La base de données ARIA recueille des informations sur :

- Accidents et incidents impliquant des produits chimiques dangereux dans des installations ou assimilés (environ 71% des événements accidentels inventoriés).
- Transport de matières dangereuses (15%)
- Autres domaines tels qu'équipements sous pression, mines et carrières, stockage souterrain, ainsi que des barrages et des digues (14%).

Les informations répertoriées dans ARIA proviennent des services gouvernementaux (inspection des installations classées, des services d'incendie et de secours, etc.), la presse et de plusieurs organisations professionnelles. La mise à jour est effectuée dès que de nouvelles informations sont fournies. Il est également possible d'accéder aux résumés d'événements accidentels et aux fiches de données d'événements détaillées. Le site web ARIA (ARIA, 2016) contient un moteur de recherche capable d'extraire des événements en fonction de critères spécifiques tels que le type d'événements ou le domaine d'activité.

II.3.2.2. La sélection des données

Dans la base de données ARIA, il existe deux manières d'enregistrer des événements :

- Formulaire récapitulatif présentant les informations clés.
- Des fiches techniques détaillées fournissant davantage d'informations sur les événements, leurs circonstances, leurs conséquences, les mesures prises à court ou à moyen terme, les causes avérées ou présumées, ainsi que les activités de suivi et les enseignements tirés.

Afin d'analyser correctement les causes et les conséquences des événements survenus dans l'industrie chimique en France, nous avons travaillé dans cette étude avec des fiches techniques détaillées. La Figure I.2 montre la procédure suivie pour sélectionner les événements à étudier.

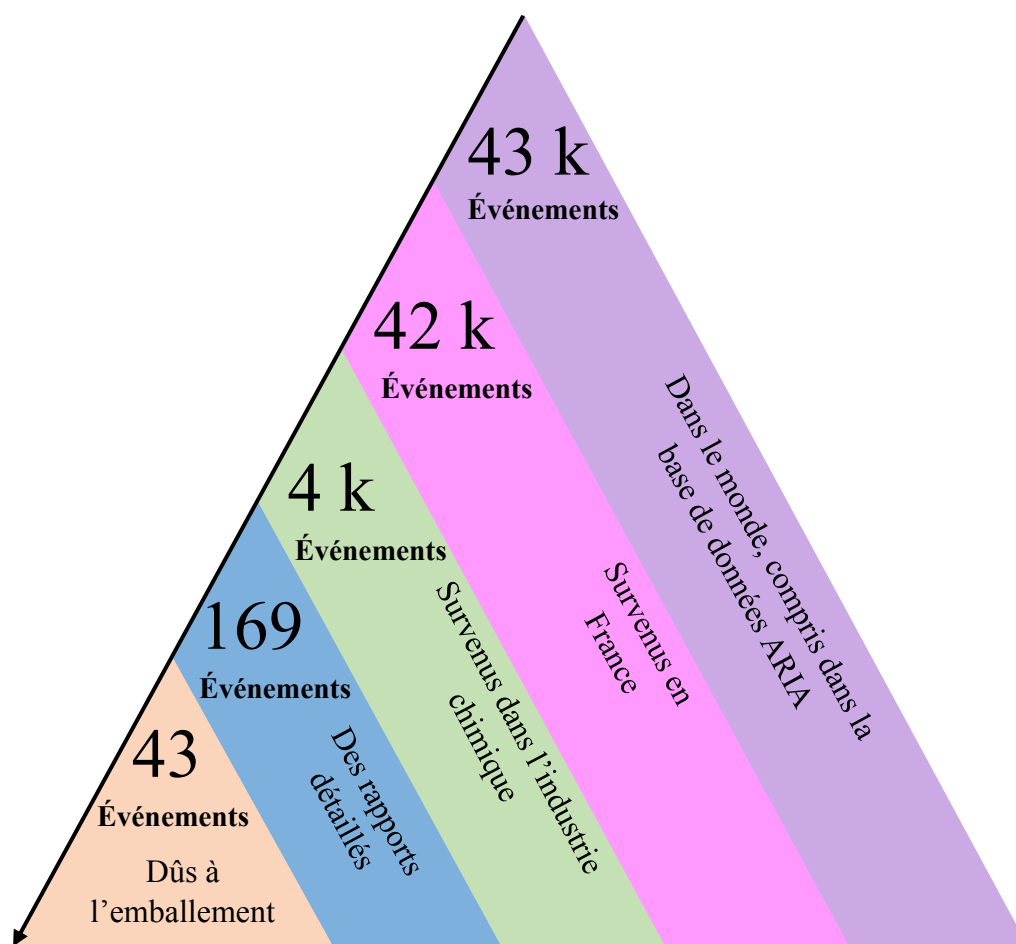


Figure I.2. Structure de sélection des événements dans la base de données ARIA.

ARIA contient des données pour plus de 43 000 événements, dont 42 000 en France et 4 000 dans le secteur de la chimie en France. Parmi ces 4000 événements, 169 sont suffisamment documentés en termes de retour d'information sur les conséquences, les circonstances et les causes. Pour des raisons de précision, cette étude est basée sur 169 événements.

Parmi ces fiches d'information détaillées, 43 événements dus à un emballlement thermique se sont produits entre 1988 et 2013. Les événements dus à l'emballlement thermique vont être étudiés séparément dans la section III du Chapitre I.

II.3.2.3. Définitions

Dans ce travail, les événements accidentels ont été séparés en cinq catégories selon la définition fournie par Rathnayaka et al. (2011) :

- **Accident catastrophique** : un événement susceptible de causer de nombreux décès et des dégâts considérables à la propriété, la production et l'environnement.

La fermeture temporaire ou permanente de l'industrie, et cela est mentionné dans les médias internationaux.

- **Accident** : un événement pouvant causer une ou plusieurs morts ou des incapacités majeures permanentes, une perte financière importante et cela est mentionné dans les médias nationaux.
- **Incident** : un événement susceptible d'entraîner des conséquences graves pour la santé ou des blessures, des dommages matériels et environnementaux localisés, une perte de production considérable et une incidence négative sur l'image de l'entreprise.
- **Mishap** : un événement susceptible d'avoir des effets mineurs sur la santé et / ou des dommages mineurs à la propriété et à l'environnement, ainsi que des pertes de production ou des heures de travail.
- **Near miss** : un événement qui aurait potentiellement pu entraîner des conséquences graves, sans que cela ait été le cas.

Sur les 169 événements collectés, il n'y a pas eu d'événement classé near miss, ce qui est probablement dû à la nature des événements détaillés du formulaire (la fiche technique) qui ne font référence qu'aux événements ayant des conséquences. La Figure I.3 montre la répartition des événements accidentels inclus dans cette étude. La grande majorité des événements sont de nature incident (51,5%), mishap et accident représentent respectivement 27,8% et 20,1% des événements recensés. Les événements classés comme accidents catastrophiques restent faibles dans l'industrie chimique française (0,6%).

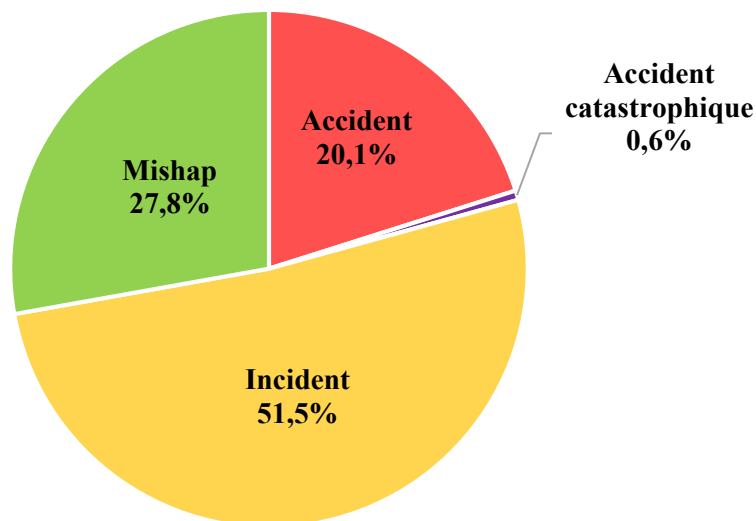


Figure I.3. Répartition des 169 événements accidentels chimiques en France.

II.3.2.4. La tendance des événements

La Figure I.4 montre la répartition du nombre d'événements pour chaque période de cinq ans de 1974 à 2014. Le nombre d'événements dans le secteur de la chimie a fortement augmenté de 1974 à 2003. Après 2003, le nombre d'événements a légèrement diminué entre 2004 et 2009 et baissé encore au cours de la dernière période (2010-2014).

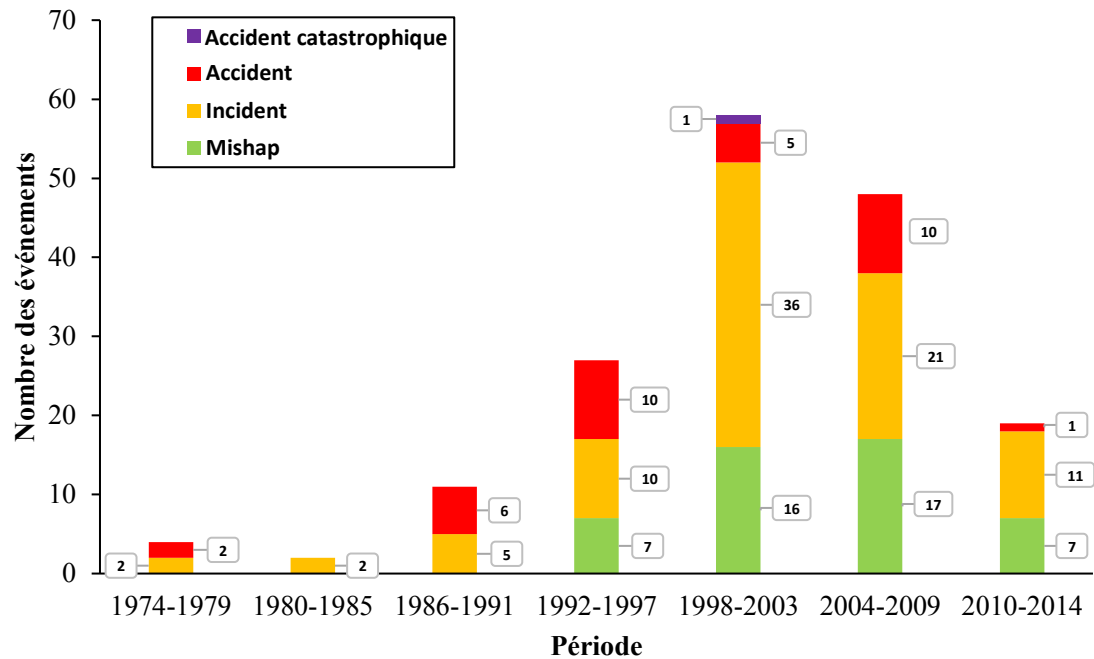


Figure I.4. Nombre d'événements industriels chimiques en France de 1974 à 2014 dans la base de données ARIA.

Cette réduction du nombre d'événements après 2003 peut être due à :

- La loi sur les risques dite « loi Bachelot » : afin de réduire les risques des sites Seveso à seuil élevé, après l'explosion de l'usine AZF en septembre 2001, des plans de prévention des risques technologiques ont été créés en France par cette loi. Ces plans de prévention devraient réduire les risques à la source, redéfinir les plans d'urbanisme et de construction et pouvoir renforcer la construction ou exproprier les résidents les plus exposés.
- Certains événements n'ont pas encore été détaillés dans la base de données ARIA.

II.3.3. Résultats de retour d'expérience

II.3.3.1. Les scénarios critiques

En se basant sur l'analyse des 169 événements chimiques collectés dans la base de données ARIA entre 1974 et 2014, Nous avons constaté qu'il était possible de distinguer cinq scénarios critiques principaux au cours des événements. Ces scénarios critiques sont les explosions, les incendies, les fuites, les rejets et les emballlements thermiques. De toute évidence, un scénario critique peut aboutir à un autre. Par exemple, un emballlement thermique peut entraîner une explosion ou des rejets. Notre préoccupation est de présenter le scénario critique principal pour les 169 événements. La Figure I.5 montre que l'emballlement thermique constitue le principal scénario critique pour les 169 événements survenus dans les industries chimiques françaises. La case « autres » contient d'autres scénarios critiques comme les inondations, les ruptures, les projections, etc.

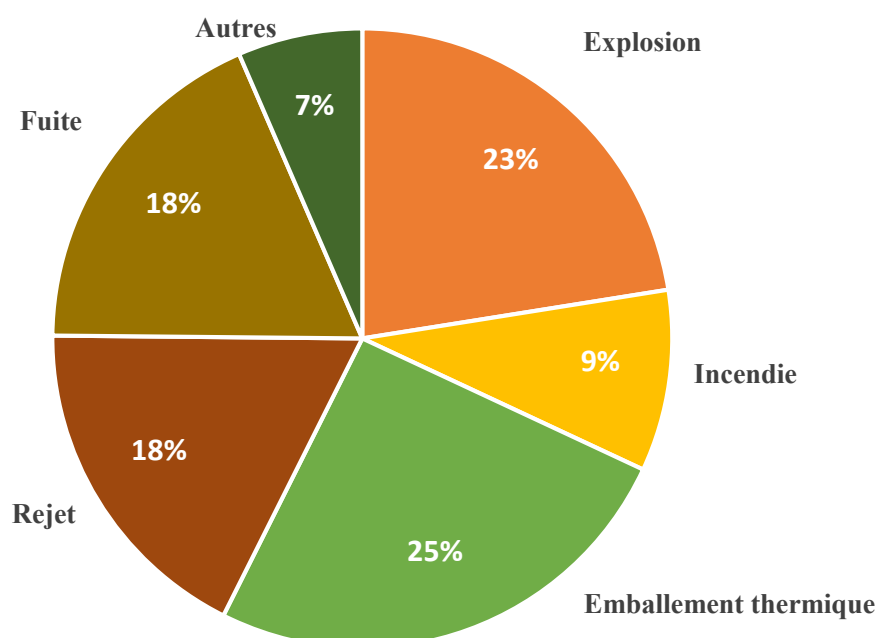


Figure I.5. Répartition des scénarios critiques dans l'industrie chimique française entre 1974 et 2014.

Il convient de noter que les deux termes rejet et fuite ont été séparés dans cette étude. En fait, le terme "rejet" définit une "libération" par un moyen prévu à cet effet, tel qu'une cheminée, un tuyau, etc., sans se rompre. Le terme "fuite" désigne un rejet dû à une rupture ou un trou.

II.3.3.2. Les industries chimiques concernées

Dans cette étude, il a été constaté que les événements étudiés étaient produits dans les secteurs chimiques suivants : raffinage du pétrole, stockage de produits pétroliers, chimie de base, plastique / caoutchouc, pyrotechnie / explosifs, chimie fine.

Nous avons constaté que plus de la moitié des événements recensés se sont produits dans les secteurs suivants : la chimie de base et la chimie fine (Figure I.6). Cette observation peut s'expliquer par le fait que plusieurs réactions chimiques exothermiques sont utilisées dans ces secteurs industriels. Étonnamment, les événements dans les secteurs de la pyrotechnie et des explosifs sont inférieurs à 10% (Figure I.6). Cela peut s'expliquer par l'utilisation de règles plus strictes en matière de sécurité due à l'utilisation de produits chimiques très dangereux.

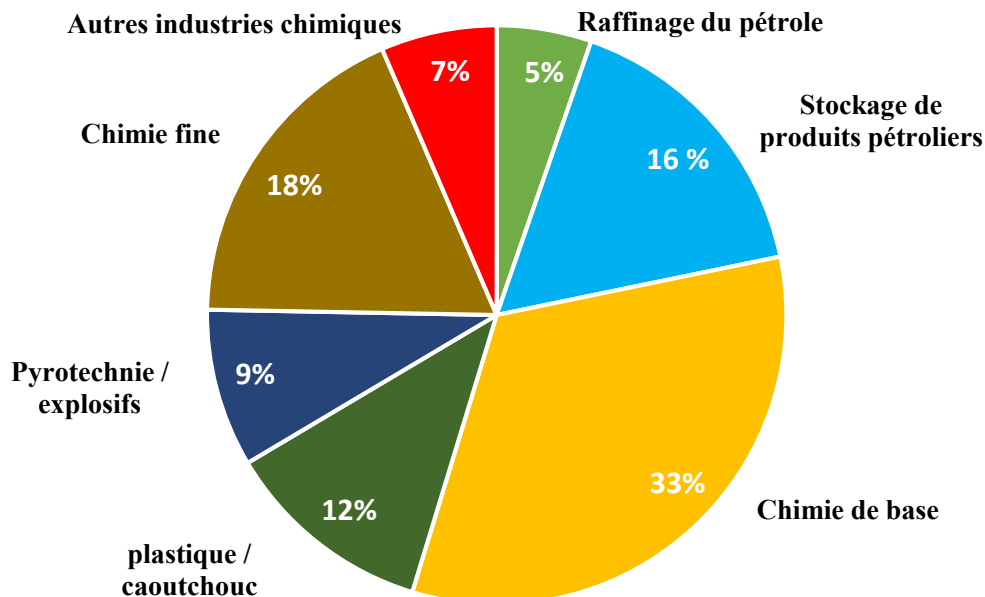


Figure I.6. Répartition sectorielle des événements industriels chimiques signalés dans ARIA par type d'industrie chimique entre 1974 et 2014.

II.3.3.3. Les conséquences des événements

II.3.3.3.1. Les conséquences humaines

Plus de 46% des événements industriels chimiques recensés causent des dommages aux opérateurs ou à la population : 725 blessés et 78 décès sont enregistrés pour la période 1974-2014. La Figure I.7 résume le nombre de décès et de blessés pour chaque type d'industrie chimique au cours de la période considérée. La raison de ces nombres élevés est principalement due au fait que ces événements se produisent lors d'opérations manuelles effectuées à proximité

de l'équipement. En outre, les employés et les sous-traitants sont rarement formés aux risques spécifiques encourus. Par conséquent, ils ignorent souvent ces risques.

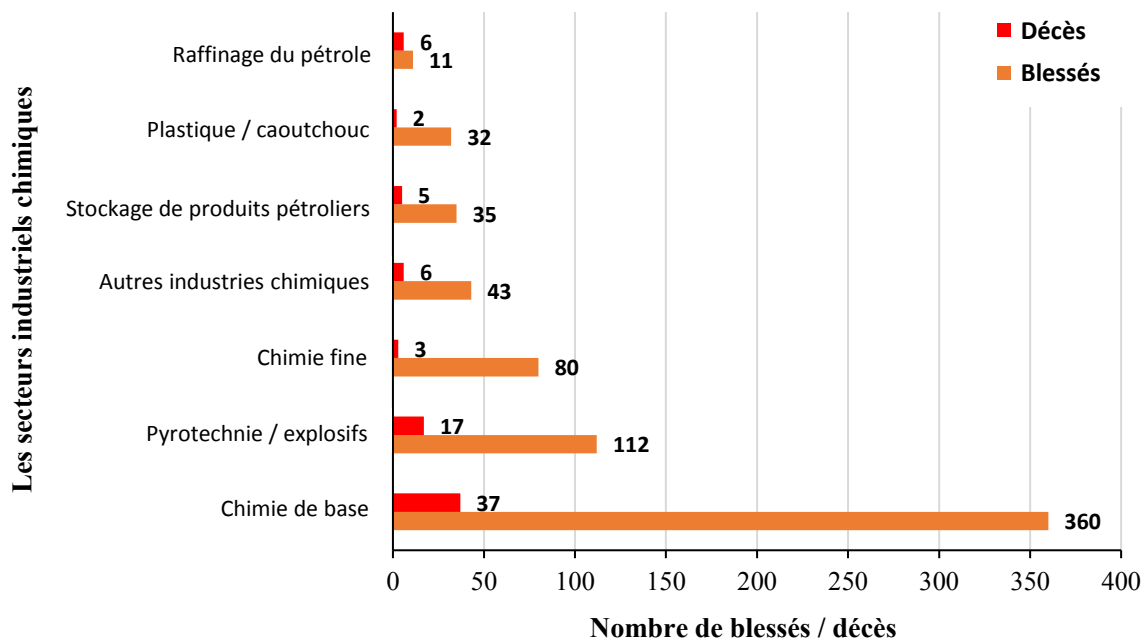


Figure I.7. Nombre de blessés et de décès par type d'industrie chimique pendant la période de 1974 à 2014 en France.

Le nombre de blessés est toujours supérieur au nombre de décès. Le nombre de blessés dans l'industrie de chimie de base est le plus élevé : jusqu'à 360 personnes (avec une moyenne de 6,5 blessures par événement), suivi par l'industrie de la pyrotechnie et des explosifs (112 blessés équivalent à une moyenne de 7,5 blessures par événement) et par l'industrie de la chimie fine (80 blessés équivalent à une moyenne de 2,6 blessures par événement). De même, le nombre de décès est important dans l'industrie de chimie de base (37 décès équivalent à une moyenne de 0,7 décès par événement), suivi du secteur de la pyrotechnie et des explosifs (17 décès équivalent à une moyenne de 1,1 décès par événement). Dans le cas d'un événement accidentel, l'industrie de la pyrotechnie et des explosifs reste le secteur chimique qui a une forte probabilité de donner des décès et des blessés. Le nombre de décès dans les autres secteurs de la chimie n'excède pas six personnes pour la période 1974-2014.

II.3.3.3.2. Les conséquences économiques

Les conséquences économiques sont également un indicateur important pour quantifier la gravité des événements, cependant il n'a pas été possible de mettre à jour les coûts pour tous

les événements en raison du manque d'informations. A titre d'exemple, on peut citer l'événement provoqué par l'explosion d'un stock de nitrate d'ammonium dans une usine d'engrais à Toulouse en 2001 (ARIA N°21329). En tenant compte des dommages matériels, des pertes de production consécutives à l'explosion et du coût de nettoyage du site, le coût de l'événement a été évalué à plus de 2 milliards d'euros. Lors d'un autre événement impliquant l'explosion d'un réservoir d'acide sulfurique dans une usine de produits chimiques à Gonfreville-l'Orcher en 2009 (ARIA N°36628), le coût des dommages matériels et des pertes d'exploitation était estimé à 6 millions d'euros. Le troisième exemple est un déversement de fuel dans un estuaire lors d'une opération de transfert à Donges en 2008 (ARIA N°34351). Le coût pour nettoyer et décontaminer les environnements impactés était de plus de 20 millions d'euros. Dans chaque cas analysé, les pertes financières allaient de 0,1 million à 2 milliards d'euros.

Les conséquences d'événements chimiques peuvent être plus coûteuses si les mesures préventives nécessaires ne sont pas mises en œuvre. Par exemple, Khakzad et al. (2018) ont démontré que, pour une installation de stockage de produits chimiques comprenant dix réservoirs d'essence et d'une durée de vie de 10 ans, la perte attendue en l'absence de réservoir ignifuge était six fois plus coûteuse que lorsque tous les réservoirs étaient ignifugés.

II.3.3.4. Les causes des événements

Pour prévenir de tels événements, il est important de déterminer leurs causes. Comme nous l'avons mentionné, plusieurs scénarios critiques peuvent être liés à un seul événement, plusieurs causes peuvent également conduire à un seul événement. Dans la communauté de la sécurité, il est courant de distinguer trois catégories de causes :

- Causes techniques : défaillance de l'équipement, mauvaise conception, etc.
- Causes humaines et organisationnelles : erreur humaine, formation insuffisante, manque de connaissances sur le processus, etc.
- Causes naturelles : foudre, inondations, tremblements de terre, etc.

La Figure I.8 présente la répartition des 169 événements dans ces trois catégories. Pour chaque industrie, les causes sont détaillées en pourcentage et en nombre.

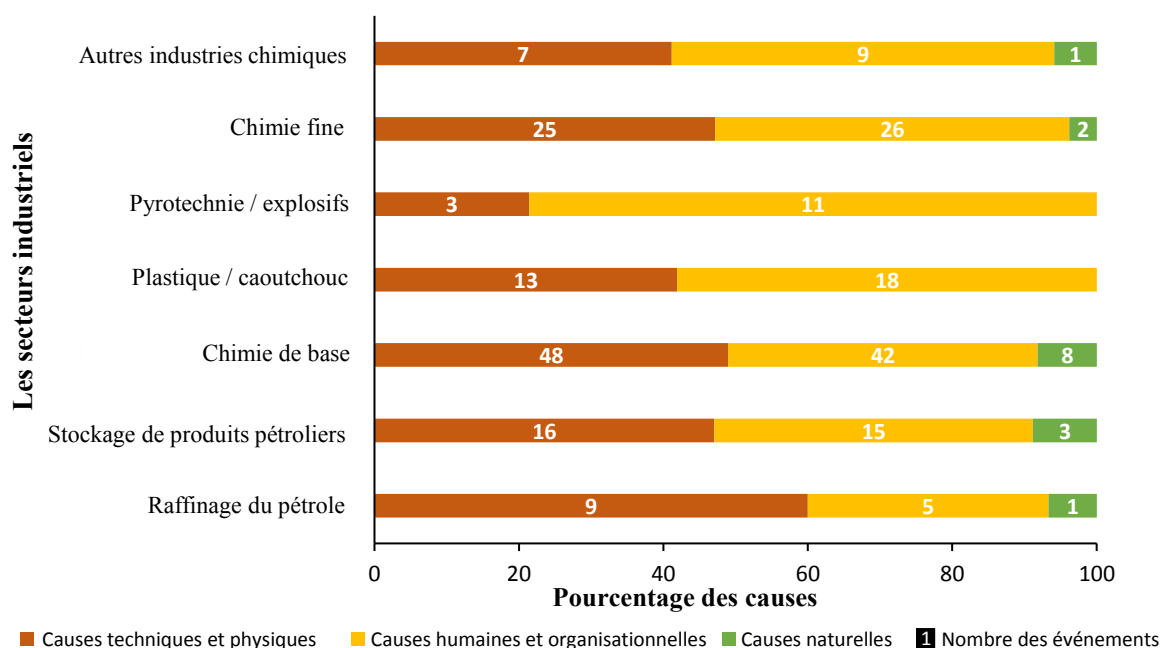


Figure I.8. Les causes des 169 événements étudiés entre 1974 et 2014.

Sur la Figure I.8, il convient de noter que les événements avec des causes naturelles sont généralement rares. Cependant, nous pourrions remarquer que les événements avec une cause humaine et organisationnelle ainsi qu'avec une cause technique et physique sont majoritaires.

Afin de détailler ces catégories de causes, le Tableau I.4 présente les causes possibles identifiées pour les trois secteurs de l'industrie chimique qui présentent le plus grand nombre d'événements chimiques (Figure I.6), à savoir les secteurs de la chimie de base, la chimie fine et le stockage de produits pétroliers. Dans ces trois secteurs, 114 événements ont été identifiés et analysés.

Tableau I.3. Les causes possibles pour les trois industries chimiques présentant le plus grand nombre d'événements.

Causes possibles des événements		% de cause dans chaque secteur		
		Chimie de base	Chimie fine	Stockage de produits pétroliers
Causes techniques et physiques	Corrosion	3,1	2,9	8,6
	Chargement du réacteur	2,1	1,9	0,0
	Dimensionnement de l'équipement	2,6	5,8	0,0
	Réactions incontrôlées ou inattendues	6,8	7,7	2,5
	Défaillance du capteur	6,3	6,7	7,4
	Défaillance d'agitateur	2,6	4,8	0,0
	Défaillance technique : mécanique / électrique	9,4	6,7	12,3
	Impureté	5,8	6,7	0,0
	Fuite	1,0	0,0	7,4
	Coupure de courant	1,6	1,0	0,0
Causes humaines et organisationnelles	Erreur de l'opérateur	19,4	17,3	19,7
	Formation insuffisante	6,3	9,6	0,0
	Mauvaise communication	2,1	0,0	0,0
	Mauvaise analyse de risque	11,0	10,6	16,0
	Opérations de maintenance	4,2	4,8	11,1
	Nettoyage inadéquat	1,6	2,9	0,0
	Procédures, dispositifs ou emplacement d'équipements inappropriés	8,4	7,7	11,1
	Manque d'équipement	3,7	0,0	0,0
Causes naturelles	Orage	0,5	0,0	0,0
	Pluie	0,5	1	3,7
	Température	1,0	0,0	0,0
	Inondation	0,0	1,9	0,0

Les données compilées dans le Tableau I.4 résultent d'une analyse approfondie des événements énumérés à l'Annexe I (Tableaux I.A1 à I.A3).

Les causes techniques et physiques :

- Dans l'industrie de chimie de base :

La majorité des événements dus à des causes techniques et physiques proviennent d'une défaillance de l'équipement (9,4%) suivie de réactions inattendues ou non contrôlées (6,8%), de problèmes liés à la détection d'anomalies (6,3%) et de la présence d'impuretés dans le

volume réactionnel (5,8%) (Tableau I.3). À titre d'exemple, en 2004, une panne électrique sur un site classé Seveso, produisant de l'hydrazine, a entraîné le rejet de 280 kg d'ammoniac. Une grande partie de cette libération a été apportée au sol. Ce mishap s'est produite à Lannemezan et a été classée dans ARIA N°28416. L'origine de ce mishap est un défaut électrique sur l'une des pompes de refroidissement du procédé d'hydrazine, qui a créé un court-circuit sur un interrupteur électrique et a provoqué un incendie sur l'ensemble du tableau électrique. En raison de la perte de puissance électrique, les vannes de l'unité d'hydrazine se mettent en position de sécurité et ont stoppé l'entrée des réactifs dans le réacteur. Malheureusement, la réaction exothermique s'est poursuivie dans le réacteur où la chaleur de la réaction n'a pas pu être absorbée en raison du système de refroidissement inopérant. La pression dans le réacteur a augmenté, entraînant l'activation du disque de rupture. Une meilleure maîtrise du risque industriel lié à des causes techniques et physiques dans l'industrie de chimie de base consiste à améliorer la maintenance préventive et la connaissance des réactions chimiques impliquées.

- Dans l'industrie de la chimie fine :

Les événements dus à des causes techniques et physiques sont principalement des réactions incontrôlées (7,7%), la présence d'impuretés (6,7%), des défaillances techniques (6,7%), des dysfonctionnements des détecteurs (6,7%) ou la conception erronée des installations (5,8%). À titre d'exemple d'une réaction incontrôlée, citons le mishap à Saint Vulbas de 1994 (ARIA N°5900). Dans une unité de chimie fine produisant des principes actifs pour l'industrie pharmaceutique. Dans un réacteur, la température de réaction a augmenté anormalement pendant l'alimentation d'une solution d'aldéhyde-phénol dans le mélange de peroxyde d'hydrogène, d'anhydride maléique, de chlorure de méthylène et de diméthylformamide. En observant cette augmentation de température, le technicien a arrêté l'alimentation et a voulu désactiver l'alarme de température mais il a éteint par erreur le système d'agitation. L'arrêt de l'agitateur a entraîné la séparation des phases du mélange réactionnel et du fait de la position de la sonde, la température affichée à partir de cet instant, ne correspondait plus qu'à la phase inférieure du mélange réactionnel, ce qui n'était pas fiable. La température a augmenté à l'interface du mélange réactionnel, entraînant une augmentation rapide de la pression. Les conséquences ont été des dommages au disque de rupture et à la colonne de verre. Le risque industriel dû à des causes techniques et physiques dans l'industrie de chimie fine peut être réduit en améliorant la maintenance préventive et la connaissance des réactions chimiques.

- Dans l'industrie de stockage de produits pétroliers :

Les événements dus à des causes techniques et physiques sont principalement des défaillances mécaniques (12,3%), des problèmes liés à la corrosion des matériaux (8,6%), dysfonctionnements des détecteurs (7,4%) et des problèmes de fuite (7,4%). L'accident de Petit-Couronne en 1990 (ARIA N°2257) illustre bien le problème de la corrosion dans ce secteur chimique. Une fuite a été constatée au niveau d'un coude sur une tuyauterie de carburant provenant de la raffinerie. Cette fuite a provoqué une pollution des eaux souterraines dont les phases gazeuses se sont propagées à travers les gouttières de la ville. La surface de la nappe phréatique polluée était estimée à 100 ha, entraînant la perte de plus de 15 000 m³ d'hydrocarbures et de plus de 13 000 m³ pompés dans les eaux souterraines. De plus, certaines de ces vapeurs d'hydrocarbures se sont accumulées dans un sous-sol d'une maison, le propriétaire en ouvrant de l'eau chaude a déclenché l'inflammation de ces vapeurs. La maison a été détruite et le propriétaire a été légèrement blessé. Des expertises ont permis d'identifier la zone polluée et d'attribuer la responsabilité à la raffinerie située à 2 km. Le coût total des indemnités versées et des travaux accessoires a dépassé 50 millions de francs en 1991 (ce qui correspond à environ 11 millions d'euros en 2016 (Insee,2017) en tenant compte de la dévaluation monétaire). L'augmentation de la surveillance de la corrosion et de la maintenance préventive devrait être réalisée afin de permettre une meilleure maîtrise du risque industriel dû aux causes techniques et physiques dans l'industrie de stockage de produits pétroliers.

Les causes humaines et organisationnelles :

- Dans l'industrie de chimie de base :

Les événements dus à des causes humaines et organisationnelles sont essentiellement dus à des erreurs de l'opérateur (19,4%), puis à des analyses inadéquates des risques au sein de l'industrie (11,0%), ainsi que à des procédures opérationnelles, dispositifs ou emplacement des équipements inadéquats (8,4%). A titre d'exemple, citons l'accident de Jarrie en 1992 (ARIA N°3536), une explosion et un incendie qui a suivi ont détruit une unité de peroxyde d'hydrogène située à proximité d'une série de réservoirs d'hydrogène et de chlore. L'origine de cet accident était un défaut d'une carte d'alimentation électrique dans l'un des systèmes de contrôle de l'unité. Ce défaut a dégénéré en accident à cause de plusieurs raisons comme :

- La difficulté d'analyse de la situation,
- L'intervention humaine malheureuse sur l'automate,
- L'automatisation partielle de l'arrêt d'urgence de l'unité,

- Les dispositifs de commande / sécurité non-indépendants agissant sur les mêmes organes,
 - Le contrôle insuffisant du bon déroulement de la mise en sécurité des installations couplé à plusieurs opérations manuelles non réalisées par les opérateurs pour confirmer l'arrêt de l'unité,
 - Et enfin l'absence de consigne spécifique pour la mise en sécurité des installations et le manque de clarté des consignes et procédures existantes.
- Dans l'industrie de la chimie fine :

Les erreurs humaines sont responsables de 17,3% des événements, suivies d'analyses de risque insuffisantes (10,6%), d'une formation insuffisante des opérateurs (9,6%) et des procédures opérationnelles, dispositifs ou emplacement des équipements inadéquats (7,7%). A titre d'exemple, citons l'incident de Gennevilliers en 1993 (ARIA N°4708), une réaction d'emballlement exothermique a déclenché une explosion puis un incendie dans un atelier d'usine pharmaceutique. Les agents qui travaillaient sur le quart étaient qualifiés, mais l'opérateur effectuait pour la première fois l'opération de transfert d'imide (un composé organique). Les conditions pour assurer et contrôler en toute sécurité le fonctionnement des installations n'étaient pas remplies au moment de l'incident.

- Dans l'industrie de stockage de produits pétroliers :

Les erreurs humaines sont les causes les plus fréquentes (19,7%), suivies d'une analyse des risques inadéquate (16,0%), d'un entretien médiocre (11,1%) et de procédures opérationnelles, dispositifs ou emplacement des équipements inadéquats (11,1%). Pour l'incident de Frontignan en 2014 (ARIA N°45737), le toit flottant d'un réservoir d'essence d'un dépôt pétrolier, pour lequel la capacité de drainage n'a pas été réévaluée après l'introduction des systèmes de fermeture automatique en 2001, s'est effondré progressivement pendant les précipitations. De nombreux résidents locaux se sont plaints de fortes odeurs d'hydrocarbures. Au cours de l'enquête, la commission a confirmé que l'accident était dû à un manque d'entretien préventif lors du nettoyage de la toiture, au débouchage de la conduite d'évacuation et au contrôle partiel de l'intérieur de l'évacuation.

Les causes naturelles :

Dans les trois secteurs de l'industrie chimique, les causes dues à des phénomènes naturels tels que les inondations et les orages ou les conditions environnementales telles que les baisses de

température, le gel ou la pluie, représentent moins de 4% des causes. A titre d'exemple, citons l'incident de Wingles en 2010 (ARIA N°38617). En raison d'un orage, une panne d'électricité généralisée s'est produite. Le système de refroidissement et d'agitation n'a donc pas pu être entretenu. Cette situation a provoqué un emballement thermique sur l'une des lignes de production, ce qui a provoqué l'éclatement d'un disque de rupture, libérant 10 tonnes de polystyrène et 3 autres tonnes de styrène dans l'atmosphère.

En se basant sur les types d'événements accidentels et les différentes causes initiales identifiées, la répartition des risques pour chaque catégorie d'événements est illustrée dans la Figure I.9.



Figure I.9. Répartition des causes initiales pour chaque type d'événement.

L'erreur de l'opérateur est la principale cause initiale d'événements dans le secteur de l'industrie chimique (environ 40% des événements). Les pourcentages des autres causes initiales identifiées sont faibles (moins de 10%). Les autres causes initiales incluent des causes physiques et techniques, ainsi que des causes humaines et organisationnelles classées respectivement comme suit : défaillance technique, réactions incontrôlées ou inattendues, analyse insuffisante des risques et corrosion, etc. Dans les causes naturelles, la majorité de risques ne dépassent pas 4%, bien que les phénomènes naturels soient souvent dévastateurs et généralement difficiles à prévoir.

L'industrie chimique doit être plus vigilante vis-à-vis des risques principalement liés aux facteurs humains, parce que le comportement des humains est complexe et en interaction avec d'autres facteurs externes tels que le matériel, les autres humains, etc. Afin de réduire les événements liés au facteur humain, la recherche de méthodes pour améliorer le comportement des employés est essentielle. Néanmoins, il sera difficile de concevoir des systèmes technologiques pour éliminer toutes les erreurs humaines pendant le fonctionnement. D'autre part, une enquête peut être proposée pour améliorer et identifier les problèmes afin d'améliorer l'intervention de l'opérateur. Sur la base de ces résultats, une analyse de risque a été réalisée pour l'industrie chimique française.

II.3.3.5. L'analyse de risque

Une analyse des risques basée sur les événements passés a été réalisée sur la base des événements collectés dans l'industrie chimique française entre 1974 et 2014. Ensuite, les risques ont été hiérarchisés en fonction de leur importance. Une méthodologie semi-quantitative proposée par Di Padova et al. (2011) a été utilisée sur la base d'une matrice de risque. Les pouvoirs publics et les entreprises ont utilisé la matrice de risque pour la prise de décision (Casson Moreno et al., 2016). Dans cette analyse, la matrice de risque (Figure I.10) a été adaptée à notre étude à partir de celle proposée dans l'ISO 17776 (2000).

Dans cette approche semi-quantitative, la matrice de risque repose sur deux indices, la fréquence d'occurrence des événements et la gravité des conséquences pour chaque événement. La gravité des événements signalés a été divisée en cinq catégories différentes (Rathnayaka et al., 2011) : near miss, mishap, incident, accident et accident catastrophique selon le Tableau I.4.

Tableau I.4. Classe de conséquences pour chaque événement.

Événements	Conséquences					Classe de gravité
	Humaine	Environnement	Production	Propriété	Réputation	
Near miss	Aucune blessure	Aucun impact	Aucun perte	Aucun effet	Aucun impact	C1
Mishap	Effets mineurs sur la santé	Impacts mineurs	Perte de production / perte d'heures de travail	Impacts mineurs	Impacts mineurs	C2
Incident	Effet majeur sur la santé ou une blessure	Dommages localisés	Perte considérable / journées de travail perdues	Dommages localisés	Impacts considérables	C3
Accident	Un ou plusieurs décès ou handicaps majeurs permanents	Effets considérables	Perte financière lourde	Dommages considérables	Reportage dans les médias nationaux	C4
Accident catastrophe	Plusieurs décès	Effets environnementaux massifs	Dommages importants / un arrêt possible de l'usine	Dommages importants	Reportage dans les médias internationaux	C5

Dans la réglementation européenne, il n'existe pas de méthode standard pour évaluer les fréquences. Les fréquences d'événements pour chaque catégorie de gravité ont été estimées sur la base des travaux de Casson Moreno et al. (2016), Casson Moreno and Cozzani (2015) et Delvosalle et al. (2004). Ces fréquences ont été obtenues en divisant le nombre d'événements rapportés par la durée d'études (40 ans, de 1974 à 2014) et par le nombre total estimé d'industries chimiques en France (3335 industries selon UIC, 2016). L'Éq (I.1) montre le calcul de la fréquence :

$$\text{Fréquence} = \frac{\left(\frac{\text{Nombre de chaque type d'événements}}{\text{la durée totale d'étude}} \right)}{\text{Estimation du nombre d'industries chimiques}} \quad (\text{I.1})$$

Le Tableau I.5 montre la fréquence calculée. La fréquence (F) est divisée en cinq classes allant des très basses fréquences aux très hautes fréquences (Delvosalle et al., 2004).

Tableau I.5. Niveaux de fréquence d'occurrence d'un événement sur une période de 40 ans : 1974-2014.

Fréquence d'occurrence d'un événement par an		Classe de fréquence
Définition qualitative	Définition quantitative	Classement dans la matrice de risque
Très basse fréquence (peu probable)	$F \leq 10^{-4}$	F₀
Basse fréquence (une fois tous les 1000 ans)	$10^{-4} < F \leq 10^{-3}$	F₁
Fréquent (une fois tous les 100 ans)	$10^{-3} < F \leq 10^{-2}$	F₂
Haute fréquence (une fois tous les 10 ans)	$10^{-2} < F \leq 10^{-1}$	F₃
Très haute fréquence (déjà arrivé plusieurs fois sur le site)	$F > 10^{-1}$	F₄

La matrice de risque (Figure I.10) combine ces deux indices (fréquence et gravité) et permet de déterminer le niveau de risque. Trois couleurs sont définies dans la matrice de risques et sont destinées à faciliter la lecture de différents niveaux de risque afin de déterminer les situations acceptables, les zones de transition et les situations inacceptables. Sur la Figure I.10, la couleur verte est associée à une situation normale, tandis que la couleur rouge est utilisée pour des situations inacceptables ou dégradées, qui nécessitent une intervention immédiate. Entre ces deux situations, la couleur jaune est utile pour exiger la vigilance du décideur et la mise en place de barrières de sécurité. Les événements situés dans les zones jaune et rouge doivent être traités en premier.

Fréquence Gravité	F ₀	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
C1	Aucun				
C2		3,5E ⁻⁰⁴ (47 événements)			
C3		6,5E ⁻⁰⁴ (87 événements)			
C4		2,5E ⁻⁰⁴ (35 événements)			
C5	7,5E ⁻⁰⁶ (1 événement)				

Situation acceptable
 Situation inacceptable
 Mesures de réduction des risques nécessaires

Figure I.10. Matrice de classement des risques.

Il convient de rappeler que la matrice de risque permet de montrer la situation actuelle de risque, c'est un guide pour sélectionner les événements à traiter en priorité. Ainsi, elle permet une évaluation préliminaire du risque actuel associé à l'industrie chimique.

Les résultats de l'analyse des risques pour les différents cas (Figure I.10) ont montré que les risques associés à l'industrie chimique en France se situaient dans la zone de transition (régions en jaune). Cette région nécessite plus d'attention de la part des décideurs de l'industrie, une analyse plus détaillée et la mise en place de barrières de sécurité. Les fréquences des événements sont légèrement élevées. Ils se caractérisent par la présence d'un événement appartenant à l'une des classes suivantes : mishap, incident, accident et accident catastrophique. Les incidents sont deux fois plus fréquents que les mishap et trois fois plus fréquents que les accidents. Le seul accident catastrophique figurant sur la matrice de risques correspond à la catastrophe AZF de Toulouse en 2001. En conclusion, les activités liées à l'industrie chimique française présentent un profil de risque significatif. Malgré l'efficacité relative des contrôles existants, le niveau de risque devrait être abaissé à la zone tolérable (verte).

II.3.4. Le bilan

Cette première partie du travail présente une analyse des risques d'événements accidentels passés inclus dans la base de données ARIA qui se sont produits dans l'industrie chimique française au cours des 40 dernières années (1974-2014). Durant cette période, de nombreux types d'événements se produisent, et les incidents sont les plus fréquents d'entre eux. En outre, la tendance des événements a augmenté jusqu'en 2003, mais après une diminution du nombre

d'événements signalés. La moitié de ces événements collectés sont survenus dans l'industrie de chimie de base et l'industrie de chimie fine. Ensuite, l'industrie chimique française a un problème majeur avec des réactions d'emballlement représentant environ 25% des événements accidentels. Cette étude indique également que les erreurs des opérateurs étaient les causes principales des événements chimiques. Le risque estimé de l'industrie chimique par le biais d'une analyse semi-quantitative du risque basé sur une matrice de risque confirme que les activités de l'industrie chimique présentent un risque important, qui nécessite des mesures de réduction du risque.

La position de l'emballlement thermique comme le premier scénario critique qui menace l'homme, l'environnement et bien sûr l'industrie chimique, et l'absence des travaux qui traitent le sujet de l'emballlement thermique dans l'industrie chimique française malgré la présence importante de ce risque, nous ont incités à nous pencher plus spécifiquement sur cette problématique.

Dans cette deuxième partie du travail, nous analysons les événements impliquant des réactions d'emballlement thermique dans l'industrie chimique française entre 1988 et 2013, ainsi que leurs causes et conséquences. Nous nous concentrons sur les données contenues dans la base de données ARIA. Les résultats obtenus sont comparés à une étude similaire réalisée au Royaume-Uni à la même période et portant également sur les phénomènes d'emballlement thermique (Saada et al., 2015). Enfin, sur la base des retours d'expériences, des enseignements sont tirés et des recommandations sont formulées.

III. Les événements d'emballlement thermique

L'emballlement thermique représente une menace sérieuse pour l'industrie chimique. Ce phénomène redouté peut avoir des conséquences dangereuses pour l'homme, l'environnement et les équipements (Jiang et al., 2016a). D'après notre étude sur les événements accidentels chimiques en France, nous avons constaté que 25% de ces événements sont dus à l'emballlement thermique. Les plus grandes catastrophes industrielles de l'histoire, comme Seveso (1976) et Bhopal (1984), ont été dues à l'emballlement thermique.

III.1. L'emballlement thermique

Du point de vue de l'ingénierie chimique, un emballlement thermique se produit lorsque le flux de chaleur généré par la réaction est supérieur au flux de chaleur échangée avec le système de refroidissement. Par conséquent, la température de la réaction devient incontrôlée (Jiang et al., 2016b).

L'emballlement thermique, bien connu des chimistes, peut provoquer une explosion ou l'émission d'une quantité importante de gaz ou de vapeur pouvant être inflammable et / ou toxique. L'explosion du réacteur et la combustion explosive des gaz émis peuvent entraîner la destruction de bâtiments et la formation de feux secondaires, ce qui peut aggraver les conséquences globales via l'effet domino (Hemmatian et al., 2014). La figure I.11 illustre le phénomène d'emballlement thermique.

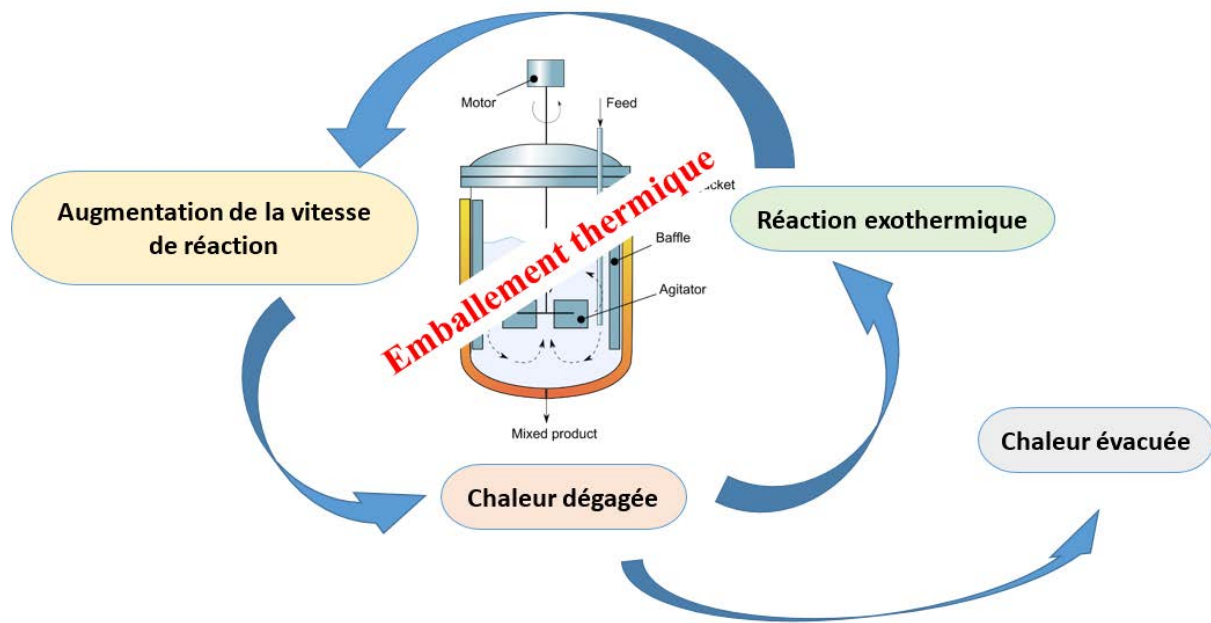


Figure I.11. Diagramme d'emballlement thermique.

Plusieurs installations industrielles peuvent être le siège d'un emballlement thermique lorsqu'elles contiennent un mélange de substances chimiques :

- Les réacteurs chimiques : réacteurs discontinus, réacteurs semi-continus, réacteurs continus, etc.
- Les installations de transformations physiques : évaporateurs, colonnes de distillation, cristalliseurs, centrifugeuses, etc.
- Les systèmes de conditionnement : broyeurs, mélangeurs, sécheurs, etc.
- Les dispositifs de stockage et de transport : citernes, sacs, conduites, vannes, pompes, etc.

III.2. Les événements d'emballlement thermique en France

III.2.1. La sélection des données

En se basant sur la sélection des données faite auparavant (Figure I.2), la sélection des événements dus à l'emballlement thermique est réalisée parmi les fiches d'information détaillées dans la base de données ARIA, 43 événements dus à un emballlement thermique se sont produits entre 1988 et 2013 dans les industries chimiques en France. Cette étude porte sur ces 43 événements associés à des informations détaillées.

Parmi ces 43 événements, nous n'avons trouvé aucune catastrophe ou near miss dû à l'emballlement thermique. La Figure I.12 montre la répartition des événements dus à l'emballlement thermique. Dans cette étude, plus de la moitié de ces événements étaient des incidents.

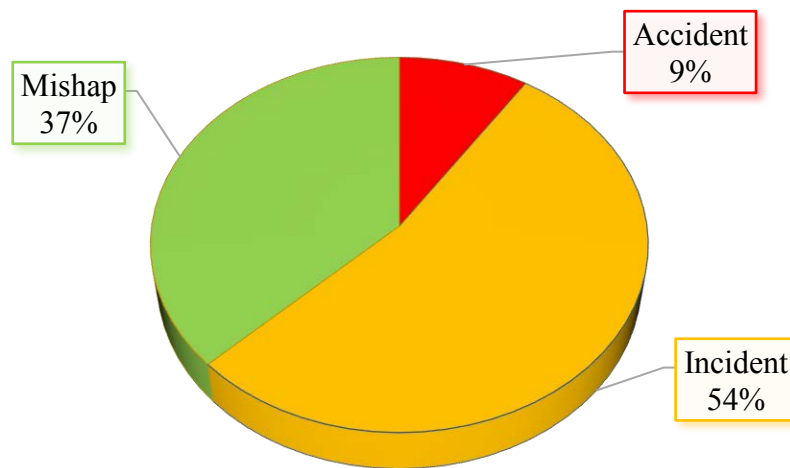


Figure I.12. Répartition des 43 événements dus à l'emballlement thermique en France.

III.2.2. Evolution des événements dans le temps

Les 43 événements ont été regroupés et répartis sur des périodes de quatre ans (Figure I.13). Le nombre d'événements est passé de six pour la période 1988-1993 à onze pour la période 1999-2003 ; la catégorie « accident » a disparu après 1998. En revanche, le nombre d'accidents a augmenté de 1988 à 1998, et le nombre d'incidents a augmenté de 1988 à 2003. Ces augmentations ont eu lieu malgré :

- La présence de lois de sécurité comme la loi française de 1976 relative aux installations classées en termes de risques industriels.
- La réglementation européenne telle que les directives Seveso 1 de 1982 et Seveso 2 en 1996.

Après 2003, le nombre d'événements a légèrement diminué pour s'établir à huit au cours de la période 2004-2009 (Figure I.13). Le nombre d'événements est ensuite passé à 10 au cours de la dernière période (2009-2013). Au cours de cette période, une nouvelle loi française a été promulguée, connue sous le nom de « loi Bachelot ». Par ailleurs, l'adoption de la directive Seveso 2 dans la loi française intervient en 2000 (afin d'établir une correspondance entre les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) et la directive Seveso).

La loi sur les risques a été modifiée en 2012 pour renforcer la gestion des risques industriels majeurs en introduisant l'élaboration de plans de prévention des risques technologiques et une approche plus détaillée de l'étude des risques. La troisième directive Seveso est entrée en vigueur en 2015.

Si ces lois et leurs décrets d'application permettent de réduire les risques. Il est toutefois primordial de rechercher les causes principales qui ont conduit à des scénarii critiques et de trouver des solutions techniques pour prévenir ou réduire l'apparition d'événements similaires.

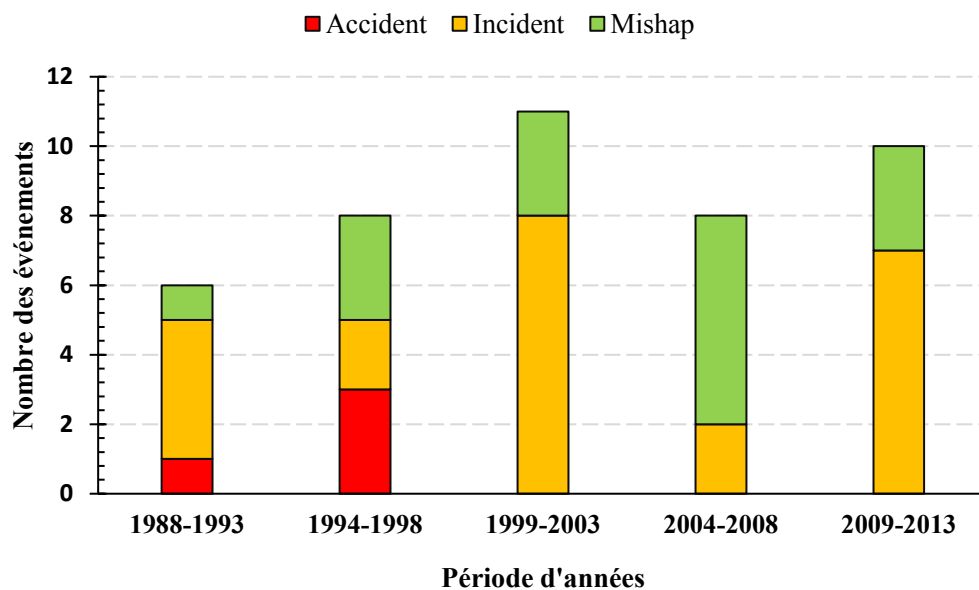


Figure I.13. Répartition des événements d'emballlement thermique dans l'industrie chimique en France de 1988 à 2013.

III.2.3. Les réactions impliquées

Comme il est montré dans la Figure I.14, les phénomènes d'emballlement thermique se sont produits dans trois types principaux de réactions :

- Les réactions de polymérisation : nous avons constaté que 34,9% des événements rapportés concernaient des réactions de polymérisation en tant que premier système réactionnel responsable.
- Les réactions de décomposition : elles représentent 18,6% des événements rapportés
- Les réactions de nitration : représentent 9,3% des événements rapportés.

Nous avons également noté d'autres types de réactions exothermiques faiblement représentées (inférieures à 5%) dans les événements d'emballlement thermiques (par exemple, les réactions d'hydrogénation, les réactions d'oxydation, etc.). La majorité de ces réactions sont caractérisées par une grande quantité de chaleur et de produits gazeux.

Pour les événements dus à des réactions de décomposition, nous avons identifié deux types de décomposition :

- Décomposition en fonctionnement : le but du procédé était de séparer un composé chimique unique par rapport à d'autres composés chimiques souhaités. Pendant ce processus, la température n'était pas contrôlée et un emballlement thermique s'est produit. Par exemple, un incident est survenu dans une usine de peinture en France en 1998. La réaction faiblement exothermique dans cette usine était généralement contrôlée. Cependant, une faute de contrôle du processus a généré une succession de réactions chimiques exothermiques produites dans le réacteur ce qui a provoqué une explosion et un incendie dans l'installation (ARIA N°17740).
- Décomposition accidentelle : la réaction de décomposition n'est pas l'objectif du processus chimique. Un emballlement thermique se produit pendant une défaillance qui empêche le contrôle de la température. Par exemple, dans une unité de chimie fine en France, une réaction d'emballlement s'est produite dans un réacteur en 1994. Cet accident est dû à une erreur d'opérateur qui a arrêté l'agitateur du réacteur sans s'en rendre compte (ARIA N°5900).

Les réactions de polymérisation et de décomposition sont plus importantes en termes de dégâts et elles sont responsables de plus de la moitié des emballlements thermiques enregistrés en France. Ces observations ont également été trouvées dans les travaux de Saada et al. (2015) au Royaume-Uni. Ce type de réaction produit souvent une augmentation rapide de la chaleur et de la pression qui produit de grandes quantités d'énergie et peut provoquer des incendies, des dégagements de gaz et / ou de vapeur et des explosions si le système de refroidissement du

réacteur ne peut pas éliminer l'excès d'énergie (Zhu et al., 2015). Ces réactions peuvent se produire dans plusieurs secteurs chimiques illustrés dans la Figure I.15.

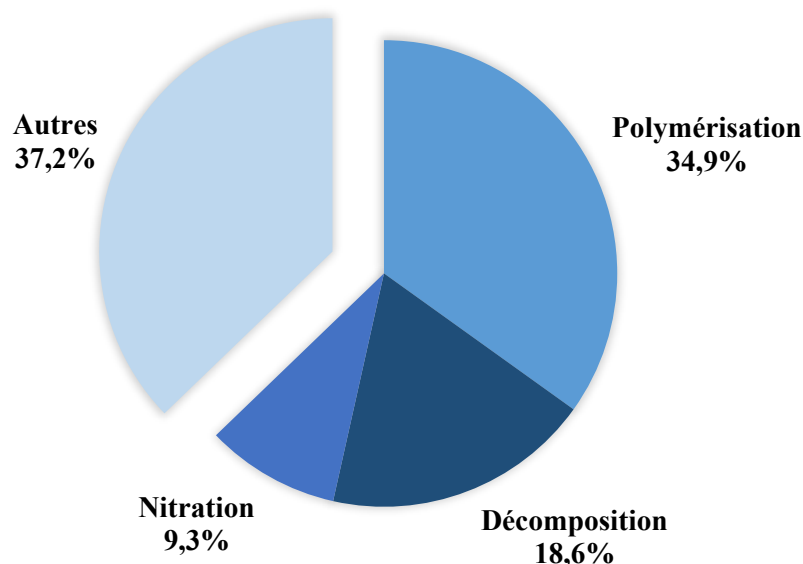


Figure I.14. Répartition des réactions responsables des emballlements thermiques en France.

III.2.4. Les industries concernées

La Figure I.15 montre les catégories d'industries touchées par des emballlements thermiques. La fabrication de peintures et d'adhésifs représente 23,3% du nombre total d'événements rapportés. Les industries de produits chimiques organiques représentent 20,9% du nombre total d'événements signalés. Les industries des produits en plastique et en caoutchouc représentent 18,6% du nombre total d'événements signalés. L'industrie pharmaceutique suit avec 16,3% et l'industrie des produits chimiques inorganiques représente 13,9% du nombre total d'événements signalés. L'industrie du raffinage représente 2,3% du nombre total d'événements signalés. Enfin les autres catégories d'industries chimiques qui comprennent les activités industrielles telles que la fabrication d'engrais et la fabrication d'explosifs, l'ensemble de ces industries représente 4,6% du nombre total d'événements signalés.

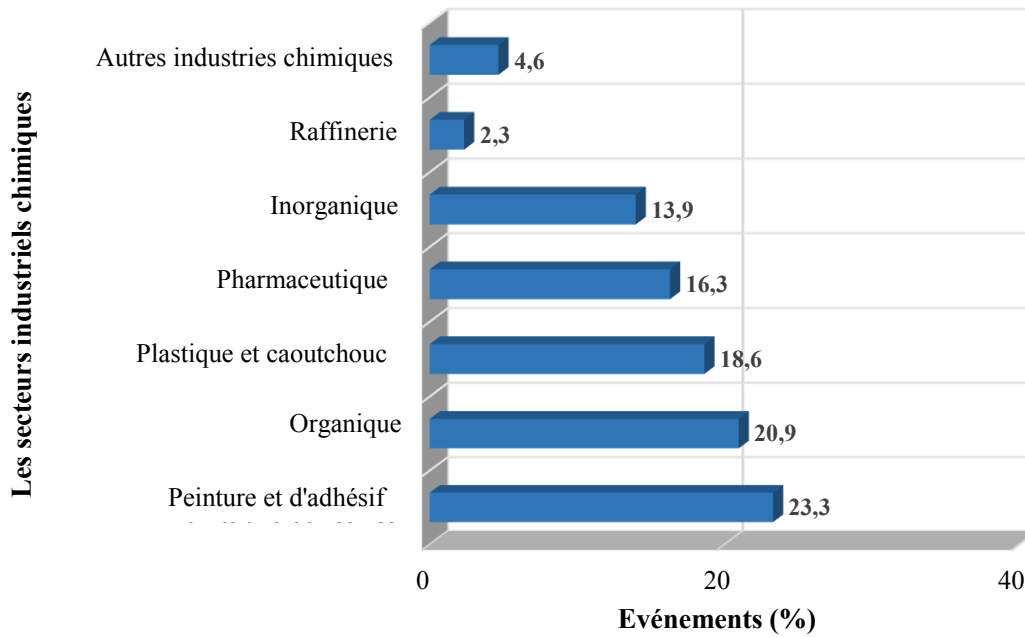


Figure I.15. Pourcentage des événements d'emballlement thermique dans les différentes industries chimiques en France.

III.2.5. Les conséquences humaines

Les conséquences de l'emballlement thermique varient d'un événement à l'autre. Dans un cas, un emballlement thermique a provoqué l'explosion et l'incendie d'un réacteur d'hydrogénation dans une usine dédiée au di-amino toluène (TDA) (ARIA N°7956). Cet événement a entraîné la mort d'un employé et des blessures chez trois autres employés. En outre, plusieurs substances ont été libérées lors de l'explosion (hydrogène, isopropanol, nickel, TDA, etc.). Dans un autre cas, une réaction d'emballlement exothermique a provoqué une explosion et un incendie dans un réacteur d'une usine pharmaceutique (ARIA N°7069). Cet événement a été responsable de la mort d'un opérateur et de l'émission de gaz toxiques. Les blessures de six opérateurs et des dommages matériels estimés à environ 2,13 M€ ont résulté d'un autre événement (ARIA N°4708). Dans un événement dû à l'emballlement thermique, 690 kg de formaldéhyde et 36 kg de phénol ont été libérés par un réacteur de polymérisation (ARIA N°7135). Dans un autre cas, un emballlement thermique a entraîné la libération de 58,5 tonnes de styrène dans un réacteur de copolymérisation (ARIA N°17740).

Afin d'illustrer le degré de gravité de ces événements, nous avons choisi de présenter les conséquences humaines. Nous avons constaté que 40% des emballlements thermiques dans cette étude ont causé des blessures ou des décès aux opérateurs ou à la population en général. Le

Tableau I.6 présente le nombre de blessures et de décès dus à l'emballlement thermique dans différents secteurs industriels chimiques.

Tableau I.6. Nombre de blessés et de décès dus à des emballlements thermiques en France pour chaque secteur l'industriel chimique de 1988 à 2013.

Industrie chimique	Nombre de blessés	Nombre de décès
Peintures et adhésifs	25	0
Inorganique	17	1
Pharmaceutique	15	1
Organique	12	1
Plastiques et caoutchoucs	7	0
Autres industries chimiques	1	0
Raffinerie	0	0
Totale	77	3

Selon ces données, l'industrie des peintures et des adhésifs a connu la majorité des blessures signalées (25 personnes), suivie de l'industrie des produits inorganiques (17 blessures), de l'industrie pharmaceutique (15 blessures) et de l'industrie de la fabrication de produits biologiques (12 blessures). Ces trois dernières industries ont également subi un décès chacune.

Les décès représentent près de 4% des personnes touchées par l'emballlement. La mort de trois personnes aurait été causée par une explosion à la suite d'une réaction d'emballlement thermique. Environ la moitié des blessures (53%) ont été causées par des projections ou des rejets des substances toxiques et 41% par des explosions. Les blessures restantes (6%) ont été causées par l'incendie.

Le plus grand nombre de blessures a été constaté pour deux événements : le premier est une libération prolongée de Mercaptan dans un site chimique d'additifs pour lubrifiants en 2013 (ARIA N°43616). Les personnes présentaient des symptômes de nausée, de maux de tête et d'irritation des voies respiratoires. Plus de 20 consultations médicales ont été enregistrées. L'autre événement était une explosion dans une usine de produits chimiques inorganiques en 2003 (ARIA N°24819), un technicien a été blessé à la gorge en raison de projections de bris de verre ; 13 autres employés ont subi un choc.

III.2.6. Les causes des événements

En se basant sur le retour d'expérience, 17 causes liées à l'emballlement thermique ont été identifiées entre 1988 et 2013. Ces causes ont été classées en trois groupes principaux : causes

techniques et physiques, causes humaines et organisationnelles et causes naturelles. Le Tableau I.7 répertorie les différentes causes et leurs taux d'apparition pour les 43 événements d'emballlement thermique de l'industrie chimique française étudiés.

Tableau I.7. Les causes possibles responsables à des événements d'emballlements thermiques dans l'industrie chimique française.

Les causes possibles des événements		Pourcentage d'occurrence (%)
Causes techniques et physiques	Agitation / Refroidissement	8,5
	Qualité : impureté, taille des particules	7,7
	Défaillance technique : mécanique / électrique	6,9
	Détecteur défectueux	6,9
	Réaction exothermique inattendue	5,4
	Coupure de courant	3,8
	Dimensionnement du réacteur	3,1
	Fuite	0,8
Causes humaines et organisationnelles	Erreur de l'opérateur	21,5
	Mauvaise analyse de risque	10,0
	Chargement du réacteur	6,1
	Formation insuffisante	5,4
	Procédures et dispositifs inappropriés	5,4
	Opérations de maintenance	3,1
	Nettoyage inadéquat	2,3
Causes naturelles	Température	2,3
	Orage	0,8

III.2.6.1. Les causes techniques et physiques

D'après le Tableau I.7, nous pouvons remarquer que les causes techniques les plus fréquentes de l'emballlement thermique sont liées à des problèmes d'agitation et de refroidissement dans un réacteur (11 événements; 8,5%). Cette cause peut être provoquée par le même groupe de causes, telles que des pannes de courant dues à des problèmes techniques (ARIA N°28416, N°30199, N°44071) et une mauvaise agitation (ARIA N°8056, N°32419, N°6980), ou par un autre groupe de causes telles que les orages (ARIA N°38617), un arrêt d'agitation dû à une erreur humaine (ARIA N°5900, N°13520) ou une baisse du débit de l'eau de refroidissement (ARIA N°17740).

Le deuxième facteur en importance était la qualité des réactifs introduits dans le réacteur (10 événements; 7,7%). Par exemple, l'addition accidentelle d'eau (une impureté) dans le mélange réactionnel a provoqué l'hydrolyse de SOCl_2 avec la production de SO_2 et de HCl qui a entraîné une augmentation de la pression dans le réacteur (ARIA N°7069, N°4708). De plus, la présence d'impuretés peut favoriser les réactions de décomposition et initier un emballement thermique (ARIA N°30323, N°40496, N°29752, N°29082, N°16213, N°2375). Enfin, la taille des particules peut jouer également un rôle important dans la stabilité de la réaction (ARIA N°24819). En effet, dans cet événement, la qualité des matières premières est en cause : la poudre d'aluminium comprenait 5% de particules fines ($< 36 \mu\text{m}$) contre 0,15% habituellement, or plus la granulométrie est faible, plus la réactivité de la poudre d'aluminium est importante.

Le troisième facteur est partagé entre une défaillance technique et une défaillance du détecteur (9 événements pour chacun; 6,9%). Par exemple, une fausse indication de la température réelle dans un réservoir en raison d'un mauvais positionnement du capteur de température (ARIA N°43616), un défaut de communication entre le capteur de température du séchoir et le régulateur de température (ARIA N°41305) ou une valeur incorrecte fournie par le détecteur (ARIA N°21994). En outre, des défaillances techniques telles que la défaillance de la commande automatisée suite à un court-circuit (ARIA N°16424), la défaillance de la commande d'une vanne de vidange pneumatique (ARIA N°18339) ou la défaillance d'une carte de sécurité (ARIA N°27001, N°3536) peuvent également provoquer des emballements thermiques.

Les problèmes liés à la présence accidentelle d'une réaction exothermique constituent un autre facteur majeur (7 événements; 5,4%). Par exemple, la lente décomposition d'une espèce chimique en présence d'air (ARIA N°22459) ou à cause de chaleur et de lumière (ARIA N°44335) ou bien au contact d'une autre espèce chimique (ARIA N°4460, N°7135). Les autres causes techniques et physiques sont moins répandues.

III.2.6.2. Les causes humaines et organisationnelles

De nombreuses causes humaines et organisationnelles sont responsables d'un grand nombre d'événements thermiques. Selon le Tableau I.7, les erreurs des opérateurs sont les causes les plus courantes d'emballlement thermique (28 événements; 21,5%). Par exemple, la présence d'un contaminant dans le réacteur (ARIA N°30323, N°7069), une erreur de manipulation due à un manque d'attention (ARIA N°5900, N°38617) ou une inexpérience de l'opérateur (ARIA N°4708), peut également causer un emballement thermique. De plus, le non-respect des

quantités de réactif ou des étapes de manipulation (ARIA N°40496, N°36630) et les interventions inadéquates des opérateurs sur le système (ARIA N°25952, N°33561, N°3536) contribuent également à des événements d'emballlement thermique. La mauvaise analyse des risques (par exemple dispositifs de sécurité insuffisants ou absents des consignes de sécurité (ARIA N°7135, N°4708, N°8056, N°30323, N°29082, N°22693) et l'analyse insuffisante des risques (ARIA N°44071, N°22693) ont été la cause de 13 événements (10,0%). De plus, l'erreur de chargement du réacteur a contribué à huit emballlements (6,1%). Par exemple, la surcharge de produits chimiques dans le réacteur (ARIA N°40328) ou l'introduction rapide de réactifs dans le réacteur (ARIA N°36794, N°7135, N°36630) favorisent la dérive de la réaction.

Les autres causes humaines et organisationnelles comme un manque de communication entre les employés, une formation insuffisante des opérateurs, un contrôle insuffisant des opérations de maintenance, des procédures opérationnelles inadéquates et l'utilisation de dispositifs inappropriés sont toutes des causes contributives qui jouent un rôle mineur dans l'emballlement thermique par rapport aux trois facteurs susmentionnés.

III.2.6.3. Les causes naturelles

Les phénomènes naturels tels que les orages et les conditions environnementales, telles que les températures élevées, ont été directement responsables de quatre emballlements thermiques. À titre d'exemple, un orage cause une perte de puissance d'un réacteur (cessant ainsi son agitation et son refroidissement) a entraîné un emballlement thermique par effet domino (ARIA N°38617). Une température extérieure extrêmement élevée a contribué à l'emballlement thermique en transférant de la chaleur à travers le réacteur qui était mal isolé (ARIA N°25952).

À travers ces résultats, nous avons constaté une forte présence d'erreurs humaines impliquées dans des emballlements thermiques dans l'industrie chimique française. Cette observation a également été rapportée par Saada et al. (2015) à travers une étude réalisée concernant les incidents d'emballlement thermique au Royaume-Uni au cours de la période 1988-2013. Cacciabue (2000) a confirmé que les erreurs humaines contribuent à une augmentation des événements chimiques. Cependant, il est difficile d'estimer les réactions humaines face à un événement car le comportement humain change d'un humain à l'autre. De plus, les interactions entre les humains et entre les humains et les machines et la structure organisationnelle rendent le problème plus complexe. Nivolianitou et al. (2004) ont confirmé que la complexité prononcée des systèmes mécaniques et électroniques est l'un des facteurs qui compliquent le rôle de l'homme dans une unité.

III.2.7. Les leçons tirées

L'étude des événements passés (le retour d'expérience) joue un rôle important dans la prévention du même événement ou d'un événement ayant les mêmes causes. Des leçons peuvent être tirées des événements survenus auparavant. L'analyse des événements d'emballlement thermique en France mentionnée ci-dessus indique que ces événements sont principalement causés par des erreurs de l'opérateur, des problèmes techniques et de maintenance ou une gestion insuffisante des risques ainsi que le manque de connaissance du système chimique.

- Erreurs commises par les opérateurs : l'industrie chimique doit faire preuve de plus de vigilance face aux risques principalement liés aux facteurs humains, en raison de la complexité de leur comportement. En plus de cela, l'opérateur interagit avec d'autres facteurs externes tels que le matériel et les autres opérateurs. Pour réduire le nombre d'événements liés au facteur humain, il est essentiel de rechercher des méthodes permettant d'améliorer le comportement des employés. En fait, il peut être intéressant de travailler à l'amélioration de l'ergonomie de plusieurs équipements et à la formation des opérateurs à la sécurité des processus. Une enquête peut également être proposée pour améliorer l'intervention des opérateurs. Cependant, il sera difficile d'éliminer complètement toutes les erreurs humaines lors d'une opération.

- Problèmes techniques et de maintenance : afin de prévenir les défaillances techniques et de maintenance, une étude basée sur le retour d'expérience peut être utilisée pour identifier les équipements de sécurité critiques. Cette étude guidera l'investissement financier pour améliorer la résistance de cet équipement. Par exemple, en cas de corrosion, une analyse de la compatibilité des substances utilisées avec les matériaux de conception doit être effectuée. Cette analyse peut éviter des problèmes de corrosion pouvant entraîner des fuites, des incompatibilités entre le milieu réactionnel et le réacteur / stockage, etc.

- Gestion des risques insuffisante : un système de gestion des risques lié à la prévention de l'emballlement est essentiel. L'analyse des événements passés a montré une carence dans l'application de ce système, qui est principalement liée aux hypothèses retenues lors de l'identification des événements redoutés et / ou de la sélection de phénomènes dangereux. Cette analyse a également montré que, dans certains cas, les systèmes de gestion des risques étaient inexistantes ou non mis à jour après une modification du processus ou du mode de fonctionnement.

- Manque de connaissance du système de la réaction : afin de prévenir les emballlements thermiques, il est essentiel de disposer de connaissances approfondies sur le comportement thermique du milieu réactionnel, telles que les constantes thermodynamiques et cinétiques. Ces connaissances peuvent être obtenues par diverses techniques de laboratoire telles que la calorimétrie à balayage différentiel et la calorimétrie adiabatique. Bien que les théories remontent à au moins 50 ans (Aris, 1969) et que des événements aient été enregistrés il y a au moins aussi longtemps (Lees, 1980), les précautions de sécurité basiques telles que la calorimétrie adiabatique ou l'analyse des réactions secondaires potentielles ne sont pas prises en compte. Il est donc important d'utiliser des outils de modélisation pour évaluer les risques d'emballlement thermique (Balland et al., 1999 ; Balland et al., 2002). Les modèles doivent être fiables, explicites et simples pour obtenir les paramètres de sécurité essentiels en fonction des conditions de fonctionnement. Ces modèles peuvent rendre l'intervention plus efficace en cas de dysfonctionnement (Vernieres-Hassimi et al., 2016) en les associant à des méthodes de détection et / ou de contrôle (Dakkoune et al., 2018a; Dakkoune et al., 2019; Vernières-Hassimi and Leveneur, 2015).

III.2.8. Comparaison des événements d'emballlement thermique dans les industries française, américaine et anglaise

Dans la première partie de l'étude, nous avons constaté que 25% de ces événements étaient causés en France par un emballlement thermique (Dakkoune et al., 2018b). Dans une autre étude menée aux États-Unis et concernant les causes d'événements majeurs dans l'industrie chimique, Balasubramanian et Louvar (2002) ont révélé que 26% des événements majeurs étaient dus à un emballlement thermique. Selon ces deux références, la France a connu le même pourcentage d'emballlement que les États-Unis. Saada et al. (2015) ont également montré que la part d'événements liés à l'emballlement thermique était significative au Royaume-Uni.

Dans ce qui suit, une comparaison impliquant l'emballlement thermique a été réalisée entre notre étude et celle élaborée par Saada et al. (2015). Cette comparaison s'intéresse aux causes et aux conséquences d'événements liés à l'emballlement thermique au Royaume-Uni au cours de la même période que celle de notre étude (1988-2013).

Cette comparaison permet d'évaluer les performances et les capacités de l'industrie chimique française en termes de sécurité par rapport à celles de pays qui sont similaires économiquement et géographiquement. Néanmoins, ces comparaisons ne seront jamais fiables à 100% car aucun système n'est identique à un autre.

Les résultats montrent que les réactions de polymérisation et de décomposition sont les principales réactions responsables de l'emballage thermique au Royaume-Uni et en France (Figure I.16). Ces deux réactions ont été responsables de près de la moitié (46,6%) des événements d'emballage au Royaume-Uni.

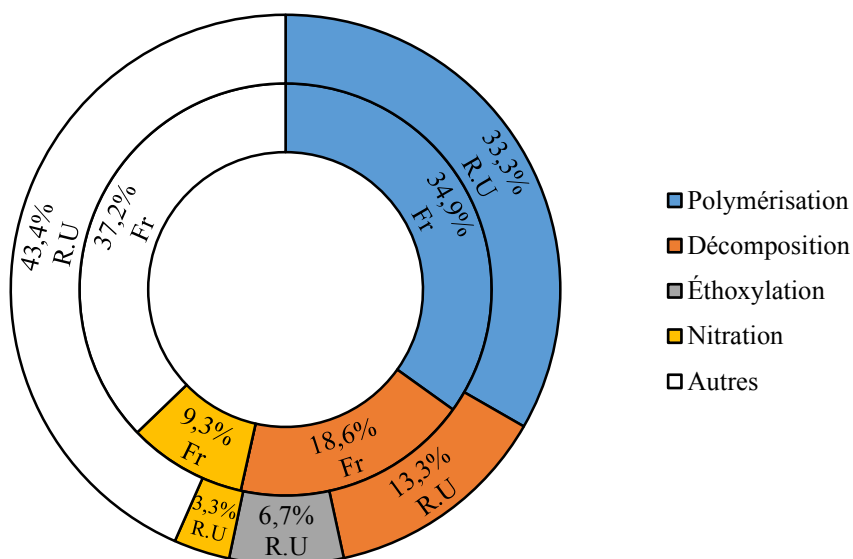


Figure I.16. Comparaison et répartition des réactions responsables d'emballage thermique en France (Fr) et au Royaume-Uni (R.U).

D'autre part, les industries touchées par le plus grand nombre d'événements d'emballage thermique étaient également similaires dans les deux études. Ces industries sont l'industrie des produits chimiques organiques (20,9%), suivie de l'industrie du plastique et du caoutchouc (18,6%). Plus de détails sont présentés dans la Figure I.17.

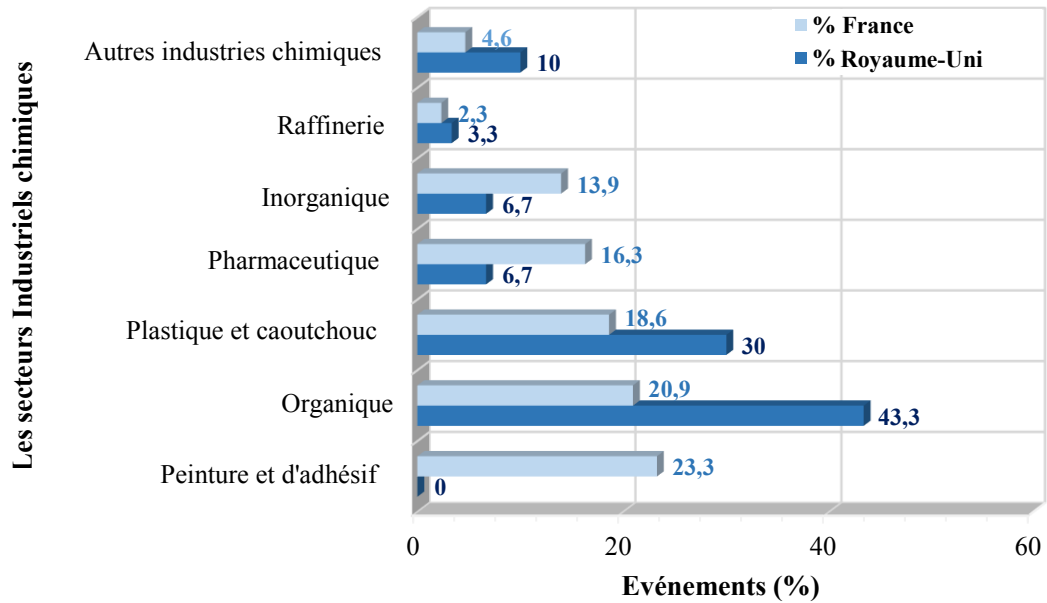


Figure I.17. Comparaison du pourcentage des événements d'emballage thermique dans les industries chimiques entre la France et le Royaume-Uni.

En ce qui concerne les causes d'emballage thermique, des résultats similaires ont été observés pour l'étude actuelle et l'étude dans le Royaume-Uni (Tableau I.8). Les principales causes étaient liées à des erreurs de l'opérateur, des défaillances techniques et mécaniques, des procédures et dispositifs inappropriés, des problèmes d'agitation et de refroidissement.

Tableau I.8. Les causes possibles des événements d'emballlement thermique en France et au Royaume-Uni.

Les causes possibles des événements		% de cause dans chaque pays	
		France	Royaume-Uni
Causes techniques et physiques	Agitation / Refroidissement	8,5	9,1
	Qualité : impureté, taille des particules	7,7	3,4
	Défaillance technique : mécanique / électrique	6,9	12,5
	Détecteur défectueux	6,9	0,0
	Réaction exothermique inattendue	5,4	5,7
	Coupure de courant	3,8	1,1
	Dimensionnement du réacteur	3,1	4,5
	Fuite	0,8	2,3
Causes humaines et organisationnelles	Erreur de l'opérateur	21,5	27,3
	Mauvaise analyse de risque	10,0	4,5
	Chargement du réacteur	6,1	5,7
	Formation insuffisante	5,4	5,7
	Procédures et dispositifs inappropriés	5,4	14,8
	Opérations de maintenance	3,1	1,1
	Nettoyage inadéquat	2,3	2,3
Causes naturelles	Température	2,3	0,0
	Orage	0,8	0,0

IV. Conclusion

L'analyse des événements industriels chimiques passés en France à l'aide de la base de données ARIA pendant la période de 1974 à 2014, permet de dégager deux conclusions importantes. Le premier constat est le type du scénario critique : il s'agit de l'emballlement thermique. Ce dernier représente 25% des événements chimiques survenus dans l'industrie chimique française, c'est le scénario le plus probable. Le deuxième constat est la cause majeure responsable des événements chimiques, il s'agit des erreurs de l'opérateur.

En conséquence, une étude approfondie sur les événements chimiques dus à l'emballlement thermique dans l'industrie chimique française entre 1988 et 2013 a été réalisée. Les informations détaillées sur ces événements ont été obtenues de la base de données ARIA. Dans

cette étude, nous avons constaté que les phénomènes d'emballlement thermique étaient principalement associés aux réactions de polymérisation et de décomposition. Les erreurs des opérateurs étaient les principales causes de l'emballlement thermique et le nombre de victimes était important. Les événements concernant l'emballlement thermique en France ont été comparés aux événements d'emballlement au Royaume-Uni. La comparaison confirme des points communs : les erreurs d'opérateur sont la cause principale des événements d'emballlement, les réactions de polymérisation et de décomposition sont les principales réactions responsables de cet emballlement.

Les recherches futures qui se concentrent sur les événements liés à l'emballlement thermique doivent prendre en compte les problèmes liés au facteur humain. Cette question doit être étudiée plus en profondeur afin d'aider le personnel travaillant dans les industries chimiques à déterminer la meilleure solution pour réduire les risques d'emballlement thermique. Sur la base du retour d'expérience, des enseignements ont été tirés et des recommandations ont été formulées pour limiter à l'avenir les emballlements thermiques.

L'emballlement thermique est un problème important qui continue à se produire dans l'industrie chimique. Plus de la moitié des événements étudiés ont été classés comme des incidents. À partir de la période 1999-2003, le nombre d'événements d'emballlement thermique a augmenté et ces événements sont restés plus ou moins stables au cours des 10 dernières années. Cette situation pose la question de l'impact réel des lois relatives au risque sur les industries. Il est donc difficile d'éliminer le risque d'emballlement thermique. La seule mesure vraiment efficace consisterait à isoler le réacteur du reste des installations et à écarter les employés et les résidents de l'environnement du réacteur afin d'éviter les conséquences humaines (mort, blessures, etc.) et les dommages matériels. Cette mesure étant illusoire, il devient nécessaire de bien connaître les paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions mise en jeu afin de définir une zone de fonctionnement sûre. En plus, il est nécessaire de développer des outils permettant la détection et le diagnostic précoces d'une dérive de l'installation afin d'éviter un emballlement thermique ; ces objectifs sont au cœur de la suite de notre travail.

Chapitre II

Présentation et modélisation d'un réacteur pilote

I. Introduction	55
II. Le modèle cinétique et thermique de la synthèse de l'acide peroxyformique	56
II.1. L'état de l'art	56
II.1.1. Les acides peroxycarboxyliques	56
II.1.2. Le perhydrolyse de l'acide formique	56
II.2. Le modèle de la réaction	58
II.2.1. Les cinétiques	59
II.2.2. Le bilan massique et énergétique	61
III. Le modèle cinétique et thermique de la réaction de décomposition de H_2O_2	67
III.1. L'état de l'art	67
III.1.1. Le peroxyde d'hydrogène	67
III.1.2. La décomposition du peroxyde d'hydrogène	67
III.2. Description du dispositif expérimental (ARSST)	69
III.3. Le modèle de la réaction	71
III.3.1. La cinétique	73
III.3.2. Le bilan de masse et d'énergie	74
III.3.3. L'estimation des paramètres	78
IV. Validation expérimentale du modèle global	83
IV.1. Description du dispositif expérimental (RC1)	83
IV.2. Réacteur discontinu	84
IV.3. Réacteur semi-continu	87
V. Conclusion	89

I. Introduction

L'analyse des événements industriels chimiques passés en France en utilisant la base de données ARIA, permet d'aboutir à deux conclusions importantes : le premier constat est le type du scénario critique dominant qui est l'emballement thermique, le deuxième constat est la cause majeure responsable des événements d'emballement thermique, qui est due aux erreurs de l'opérateur. Dans le but de prévenir ces événements dans l'industrie chimique, la communauté scientifique a proposé différentes solutions, à titre d'exemple :

- La transformation des réacteurs discontinus et semi-continus en réacteurs continus (Fei et al., 2018), car la présence d'une grande quantité de réactifs au début de la réaction augmente le risque d'emballement thermique.
- Le dimensionnement des réacteurs pour supporter des plus hautes températures et pressions (Théron et al., 2014).
- Le développement des méthodes de contrôle afin d'éviter des dérives de la température ainsi que la maîtrise des conditions opératoires de la réaction (Vernières-Hassimi and Leveneur, 2015),
- La surveillance des systèmes chimiques par les méthodes de détection et de diagnostic des défauts qui est le cœur de ce travail (Dakkoune et al., 2018; Dakkoune et al., 2018a).

Dans ce contexte, une méthode de détection et de diagnostic précoce des défauts basée sur un modèle de référence est développée dans les Chapitres III et IV. Cette méthode est appliquée à la synthèse de l'acide peroxyformique par le peroxyde d'hydrogène et l'acide formique. C'est une réaction exothermique susceptible de présenter un risque d'emballement thermique. Le modèle cinétique et thermique de cette réaction, sans prendre en compte la décomposition du peroxyde d'hydrogène, avait été établi dans des travaux précédents de notre laboratoire. Le peroxyde d'hydrogène peut aussi se décomposer sous l'effet de l'augmentation de la température de la réaction de synthèse ou la présence d'une impureté. Cette réaction doit donc être prise en compte. Dans ce chapitre, le modèle de la réaction de synthèse de l'acide formique par le peroxyde d'hydrogène est présenté. Ensuite, il est complété par la modélisation cinétique et thermique de la décomposition du peroxyde d'hydrogène dans le but d'améliorer l'étude de la sécurité thermique de cette réaction. Enfin, le modèle cinétique et thermique de la réaction de perhydrolyse de l'acide formique qui tient en compte la décomposition de peroxyde d'hydrogène, ce que nous avons nommé « le modèle global », est validé expérimentalement.

II. Le modèle cinétique et thermique de la synthèse de l'acide peroxyformique

II.1. L'état de l'art

II.1.1. Les acides peroxycarboxyliques

Les acides peroxycarboxyliques connus aussi sous le nom de peracides carboxyliques (RCOOOH), sont des peroxydes largement utilisés dans l'industrie en tant qu'agents détergents, blanchissants, désinfectants, etc. Ces acides sont également utilisés pour convertir facilement les alcènes en époxydes, les cétones en esters, les amines en composés nitrés, etc. (Filippis et al., 2009; Santacesaria et al., 2017). Ils peuvent aussi être utilisés comme intermédiaires pour l'époxydation d'huiles végétales (Goud et al., 2007; Lathi and Mattiasson, 2007). Les acides peroxycarboxyliques sont produits par la réaction d'acides carboxyliques avec du peroxyde d'hydrogène, en présence ou en absence des catalyseurs.

Récemment, l'acide peroxyformique (PFA) a pris une importance croissante dans plusieurs applications de l'industrie chimique (Filippis et al., 2009). Le PFA est un oxydant très puissant utilisé dans l'époxydation des huiles grasses insaturées (Campanella et al., 2008; Wang et al., 1997). En plus, il est respectueux de l'environnement (Filippis et al., 2009). En revanche, son état instable le rend dangereux et capable de donner lieu à des réactions de décomposition. Une évaluation de la sécurité a été réalisée sur la synthèse d'acide peroxyformique montrant que la criticité de cette réaction est de classe 5 (risque élevé) selon la classification de Stoessel (Leveneur et al., 2012).

II.1.2. Le perhydrolyse de l'acide formique

La perhydrolyse de l'acide formique est un système complexe en raison de la présence des réactions de décomposition qui se déroulent parallèlement avec la réaction principale de synthèse. La décomposition de PFA commence à une température supérieure à 40 °C en absence de catalyseur (Maralla and Sonawane, 2018).

Les recherches innovantes sur la formation de l'acide peroxyformique, synthétisé par le mélange d'acide formique (FA) et de peroxyde d'hydrogène (HP), ont commencé au début du 20^{ème} siècle par D'Ans and Frey (1913). Ils ont étudié la synthèse de plusieurs acides peroxycarboxyliques comme l'acide peroxyformique (PFA) et l'acide peroxyacétique (PAA) en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur. C'est le catalyseur le plus favorable pour réaliser la synthèse de PFA selon Rubio et al. (2005).

En revanche, Greenspan (1946) et Ebrahimi et al. (2011) ont démontré que la vitesse de formation de PFA est supérieure à la vitesse de formation de PAA. Swern et al. (1945) ont montré que l'acide peroxyformique convient particulièrement bien à l'époxydation des acides gras par rapport aux autres acides peroxycarboxyliques. Monger and Redlich (1956), Gnecco et al. (1996) et Ebrahimi et al. (2011) ont étudié l'effet de plusieurs paramètres de la réaction sur la constante de vitesse de la formation de PFA. Ils ont prouvé que l'augmentation de la température et de la concentration des réactifs augmentent la constante de vitesse de la réaction. En générale, la synthèse de PFA peut être réalisée en présence ou en absence d'un catalyseur.

- En présence d'un catalyseur

La modélisation cinétique de la synthèse de PFA en présence d'un catalyseur a été étudiée dans différents travaux de recherche. À titre d'exemple, Mošovský et al. (1996) ont étudié la cinétique de perhydrolyse de FA avec l'acide sulfurique comme catalyseur dans la plage de température de 20 °C à 70 °C. Un modèle cinétique a été suggéré, décrivant le processus de formation de l'acide peroxyformique qui tient compte de la décomposition de PFA en CO₂ et H₂O, et la décomposition du peroxyde d'hydrogène en H₂O et O₂ sous l'effet de la température.

Leveneur et al. (2012) ont développé un modèle cinétique de la réaction de perhydrolyse de FA en présence et en absence du catalyseur Amberlite IR-120 dans un réacteur semi-continu. Le modèle cinétique développé tient compte de la décomposition spontanée de PFA en CO₂ et H₂O dans la plage de température 30 - 60 °C. La synthèse et la décomposition de l'acide peroxyformique ont été modélisées en couplant les bilans d'énergie et de masse de la réaction.

Dans le travail de Santacesaria et al. (2017), deux types de catalyseurs (H₃PO₄ et H₂SO₄) ont été utilisés pour étudier la cinétique de formation de PFA dans la plage de température 30 - 60 °C. Le modèle cinétique développé tient compte de la décomposition spontanée de PFA. Di Serio et al. (2017) ont proposé un modèle cinétique de la synthèse de PFA et de sa décomposition catalysée par Amberlyst-16 dans un réacteur continu et dans une plage de température entre 30 et 60 °C.

Maralla and Sonawane (2018) ont étudié la cinétique de deux réactions : la synthèse de PFA⁽¹⁾ et l'hydrolyse de PFA⁽²⁾ en présence de l'acide sulfurique dans un microréacteur à capillaire spirale à fonctionnement continu. La température initiale de fonctionnement était entre 10 °C et 40 °C. La décomposition de PFA n'a pas été prise en considération dans le modèle cinétique.

- En absence d'un catalyseur

La modélisation cinétique de la synthèse de PFA en absence d'un catalyseur a été étudiée par plusieurs auteurs comme Filippis et al. (2009), Sun et al. (2011) et Santacesaria et al. (2017). Ces derniers ont déterminé la cinétique de la formation réversible de PFA en absence d'un catalyseur dans un réacteur discontinu. Les modèles cinétiques développés tiennent compte de la décomposition irréversible de PFA en CO_2 et H_2O dans la plage de température 30 - 60 °C, afin d'éviter la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Santacesaria et al., 2017). Campanella et al. (2008) et Wu et al. (2016) ont étudié la cinétique de PFA en absence de catalyseur dans un réacteur discontinu. La synthèse et la décomposition de PFA en CO_2 et H_2O à une température initiale égale à 40 °C ont été prises en compte dans le modèle de Campanella et al. (2008). D'autre part, Wu et al. (2016) ont pris en considération la synthèse et la décomposition de PFA en CO_2 , H_2O , FA et O_2 dans une plage de température entre 55 °C et 75 °C.

Leveneur et al. (2014) et Zheng et al. (2016) ont développé un modèle cinétique et thermique de PFA. Le réacteur semi-continu en mode isopéribolique est utilisé dans une plage de température initiale de la réaction comprise entre 50 et 70 °C. La synthèse de PFA a été prise en considération dans les deux modèles cinétiques. Le modèle de Leveneur et al. (2014) tient compte d'une seule décomposition de PFA, tandis que le modèle de Zheng et al. (2016) tient compte de deux voies de décomposition de PFA, sa première décomposition⁽³⁾ en CO_2 et H_2O et une deuxième décomposition⁽⁴⁾ en FA et O_2 .

Les paramètres cinétiques et thermodynamiques de formation de PFA, et sa décomposition déterminés par les auteurs cités ci-dessus sont représentés dans l'Annexe II (Tableau II.A1). Dans le but de développer une méthode de détection et de diagnostic des défauts pouvant conduire à l'emballement thermique, le modèle cinétique et thermique de Zheng et al. (2016) développé dans notre laboratoire est pris en compte dans ce travail. C'est un modèle qui tient compte de deux voies de décomposition de PFA. Cependant, il ne tient pas compte de la décomposition de HP.

II.2. Le modèle de la réaction

Le modèle de la réaction de perhydrolyse de l'acide formique sous conditions isopériboliques a été développé dans notre laboratoire (Zheng et al., 2016). Le modèle cinétique de ce système contient la synthèse de l'acide peroxyformique et ses deux voies de décomposition qui se passent séparément sans catalyseur. La Figure II.1 représente le système réactionnel considéré.

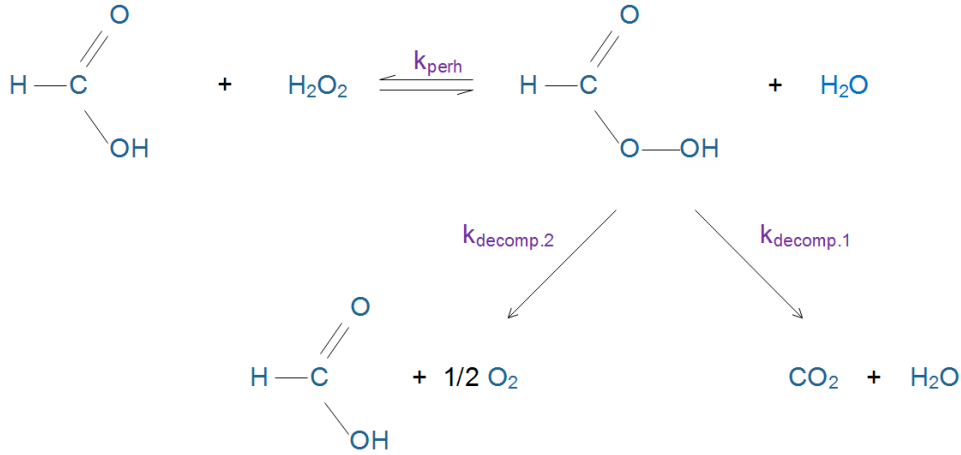


Figure II.1. Mécanisme simplifié de la réaction de perhydrolyse de l'acide formique.

avec :

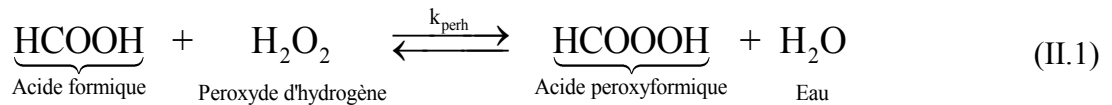
- perh* : Réaction de perhydrolyse de l'acide formique
- decomp1* : Réaction de décomposition de PFA en CO₂ et H₂O
- decomp2* : Réaction de décomposition de PFA en FA et O₂.

Les expressions cinétiques de chaque réaction ainsi que les bilans de matière et d'énergie dans le réacteur discontinu et semi-continu s'écrivent comme suit (Zheng et al., 2016) :

II.2.1. Les cinétiques

Les expressions cinétiques pour les différentes réactions sont exprimées par :

- La perhydrolyse de l'acide formique (Éq. (II.1))



L'expression cinétique de cette réaction est donnée dans Éq. (II.2) et les paramètres cinétiques sont donnés dans le Tableau II.1 :

$$R_{r,\text{perh}} = k_{0,\text{perh}} \exp\left(\frac{-E_{a,\text{perh}}}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right) \sqrt{K_{\text{FAD}}^C \frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}} \left([\text{HCOOH}][\text{H}_2\text{O}_2] - \frac{1}{K^C} [\text{HCOOOH}][\text{H}_2\text{O}]\right) \quad (\text{II.2})$$

avec :

$R_{r,y}$: Vitesse de la réaction y avec $y \in \{\text{perh}, \text{decomp1}, \text{decomp2}\}$ (mol.L⁻¹.s⁻¹)

- $k_{0,y}$: Facteur pré-exponentiel de la réaction y (l'unité dépend de l'ordre de la réaction).
 $E_{a,y}$: Énergie d'activation de la réaction y (J.mol⁻¹).
 R : Constante du gaz (J.mol⁻¹.K⁻¹).
 T_r : Température de la réaction (K).
 T_{ref} : Température de référence (K).
 $[j]$: Concentration du composé chimique j (= HCOOH, H₂O₂, HCOOH ou H₂O) (mol.L⁻¹).
 K_{FAD}^C : Paramètre dissociation de l'acide formique (= 2,9.10⁻⁶ sans unité).
 K^C : Constante d'équilibre de la réaction de perhydrolyse de l'acide formique ($K_{ref}^C = 0,96$ sans unité à $T_{ref} = 30$ °C), exprimé par la loi de Van't Hoff selon l'Éq. (II.3).

$$K^C = K_{ref}^C \exp \left(\frac{-\Delta H_{r,perh}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \quad (II.3)$$

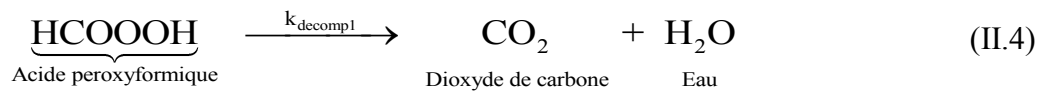
- $\Delta H_{r,perh}$: Enthalpie de la réaction de perhydrolyse de l'acide formique (= -5580 J.mol⁻¹).

Tableau II.1. Les valeurs des paramètres cinétiques de l'Éq. (II.2) pour $T_{ref} = 67$ °C.

Paramètres cinétiques	$k_{0,perh}$	$E_{a,perh}$
	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	J.mol ⁻¹
Valeurs (Zheng et al., 2016)	0,15	150000

La réaction principale est caractérisée par la présence de deux réactions secondaires parallèles de décomposition selon les Éqs. II.4 et II.6. Ces réactions de décomposition débutent durant la phase de formation de l'acide peroxyformique.

❖ La décomposition de l'acide peroxyformique en CO₂ et H₂O (Éq. (II.4))



L'expression cinétique de cette réaction est illustrée dans l'Éq. (II.5) et les paramètres cinétiques sont donnés dans le Tableau II.2 :

$$R_{r,decomp1} = k_{0,decomp1} \exp\left(\frac{-E_{a,decomp1}}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) [HCOOOH] \quad (II.5)$$

Tableau II.2. Les valeurs des paramètres cinétiques de l'Éq. (II.5) pour $T_{ref} = 67^\circ C$.

Paramètres cinétiques	$k_{0,decomp1}$	$E_{a,decomp1}$
	s^{-1}	$J.mol^{-1}$
Valeurs (Zheng et al., 2016)	0,001	20000

❖ La décomposition de l'acide peroxyformique en acide formique et oxygène (Éq. (II.6))



L'expression cinétique de cette réaction est montrée dans Éq. (II.7) et les paramètres cinétiques sont donnés dans le Tableau II.3 :

$$R_{r,decomp2} = k_{0,decomp2} \exp\left(\frac{-E_{a,decomp2}}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) [HCOOOH] \quad (II.7)$$

Tableau II.3. Les valeurs des paramètres cinétiques de l'Éq. (II.7) pour $T_{ref} = 67^\circ C$.

Paramètres cinétiques	$k_{0,decomp2}$	$E_{a,decomp2}$
	s^{-1}	$J.mol^{-1}$
Valeurs (Zheng et al., 2016)	0,0009	20200

II.2.2. Le bilan massique et énergétique

Dans le cas d'un réacteur discontinu :

Le bilan matière de l'acide formique, du peroxyde d'hydrogène, de l'acide peroxyformique et de l'eau dans un réacteur discontinu sont représentés par les équations différentielles (Éq. (II.8)).

$$\begin{aligned} \frac{dC_{HCOOH}}{dt} &= -R_{r,perh} + R_{r,decomp2} \quad ; \quad \frac{dC_{HCOOOH}}{dt} = R_{r,perh} - R_{r,decomp2} - R_{r,decomp1} \\ \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} &= -R_{r,perh} \quad ; \quad \frac{dC_{H_2O}}{dt} = R_{r,perh} + R_{r,decomp1} \end{aligned} \quad (II.8)$$

Le bilan énergétique dans le réacteur discontinu est exprimé par l'Éq. (II.9) :

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{1}{\sum m_r C_{Pr}} \left(UA_a \cdot (T_j - T_r) - \sum R_{r,y} \cdot \Delta H_{r,y} \cdot V_r - q_{loss} \right) \quad (II.9)$$

avec :

- m_r : Masse initiale du mélange réactionnel (kg).
- C_{Pr} : Capacité thermique de réaction du mélange réactionnel (J.kg⁻¹.K⁻¹).
- U : Coefficient global de transfert de chaleur (W.m⁻².K⁻¹).
- A_a : Surface d'échange entre le milieu réactionnel et la paroi du réacteur (m²).
- T_j : Température du fluide caloporteur circulant dans la chemise du réacteur (K).
- R_r : Vitesse de la réaction (mol.L⁻¹.s⁻¹).
- V_r : Volume du mélange réactionnel (L).
- q_{loss} : Chaleur perdue dans la réaction par évaporation et condensation (J.mol⁻¹).
- $\Delta H_{r,y}$: Enthalpie de la réaction y (J.mol⁻¹), les valeurs de l'enthalpie sont donnés dans le Tableau II.4.

Tableau II.4. Les valeurs des paramètres thermodynamiques de l'Éq. (II.9).

Enthalpie de la réaction y (J.mol ⁻¹)	y (J.mol ⁻¹)		
	$\Delta H_{r,perh}$	$\Delta H_{r,decomp1}$	$\Delta H_{r,decomp2}$
Valeurs (Zheng et al., 2016)	- 5580	- 359000	- 163000

II.2.2.1. Calcul de la chaleur perdue durant la réaction q_{loss}

Selon Nomen et al. (1993), les pertes de chaleur sont dues au fait qu'une partie de la vapeur produite dans une réaction exothermique peut se condenser sur la couverture plus froide et les gouttelettes froides retournent dans le réacteur. Selon Ubrich et al. (2001), les pertes de chaleur dans la réaction sont dues principalement à l'évaporation du milieu réactionnel et aux échanges thermiques avec l'environnement. Ubrich et al. (2001) supposent que les pertes de chaleur sont proportionnelles à la pression de vapeur totale du système selon l'Éq. (II.10) :

$$q_{loss} = \beta \sum x_j P_j \quad (II.10)$$

avec :

- β : Facteur de proportionnalité (J.Pa⁻¹.s⁻¹).
- x_j : Fraction molaire du composé j .
- P_j : Pression de vapeur du composé j (Pa).

D'après Zheng et al. (2016), le coefficient β est égal à 34,54 J.MPa⁻¹.s⁻¹. La pression de vapeur peut être estimée à l'aide de l'équation de Clausius – Clapeyron Éq. (II.11).

$$P(T_1) = P(T_2) \exp \left(\frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right) \quad (II.11)$$

avec :

- ΔH_V : Chaleur de vaporisation spécifique molaire (=46,5.10³ pour FA, =54,4.10³ pour HP, =43,3.10³ pour l'eau) (J.mol⁻¹).
- R : Constante de gaz molaire (J.mol⁻¹.K⁻¹).
- $P(T_1)$ et $P(T_2)$: Pression de vapeur à la température T_1 et T_2 respectivement (Pa).

La Figure II.2 montre l'évolution de la pression en fonction de la température pour les trois composés : l'acide formique, le peroxyde d'hydrogène et l'eau en utilisant la méthode de Peng-Robinson à l'aide de logiciel de simulation Aspen plus V10 (Aspen Technology, Inc.). L'eau et l'acide formique étant les composés les plus volatils, seule l'évaporation de ces composés a été prise en considération dans le calcul.

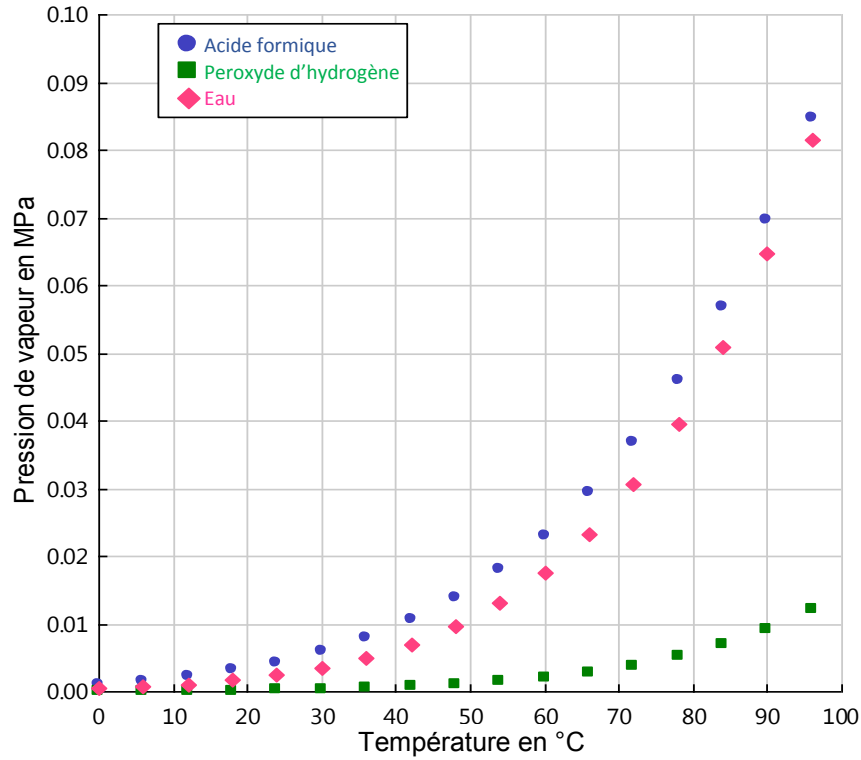


Figure II.2. Evolution de la pression de vapeur des composés en fonction de la température.

II.2.2.2. Calcul du coefficient de transfert thermique global U

Le coefficient de transfert thermique global U est la résultante de la combinaison de trois coefficients de transfert thermique qui correspondent aux trois résistances localisées à l'intérieur du réacteur (h_{int}), à travers la paroi (h_p) et du côté du fluide caloporteur (h_{ext}). Ces coefficients sont combinés de la manière suivante selon l'Éq. (II.12) :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{\text{int}}} + \frac{1}{h_{\text{par}}} + \frac{1}{h_{\text{ext}}} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{U} = \frac{1}{h_{\text{int}}} + \frac{e}{\lambda_{\text{par}}} + \frac{1}{h_{\text{ext}}} \quad (\text{II.12})$$

avec :

λ_{par} : Coefficient de conductivité thermique du matériau de la paroi ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

e : Épaisseur de la paroi (m).

L'Éq (II.12) est valable uniquement lorsque e est très inférieure au diamètre intérieur D du réacteur (m).

On trouve dans la littérature des corrélations qui permettent de calculer les coefficients d'échange de chaleur (Dream, 1999 ; Trambouze and Euzen, 2002). Dans la partie C de l'Annexe II, un calcul théorique du coefficient d'échange thermique global U a été établi.

Dans notre étude, le coefficient d'échange thermique global U a été déterminé expérimentalement en utilisant le réacteur RC1. L'eau a été considérée dans ces expériences en raison des propriétés physico-chimiques qui sont proches de notre mélange réactionnel. La Figure II.3 représente la variation du coefficient d'échange thermique global U en fonction du nombre de tours de l'agitateur du RC1 obtenue expérimentalement et théoriquement.

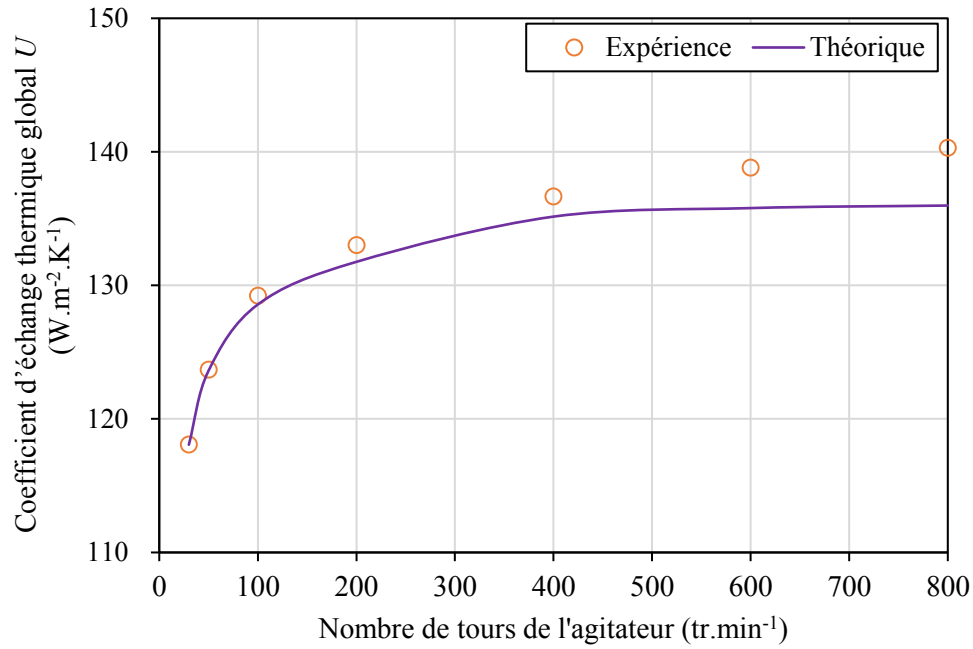


Figure II.3. Variation du coefficient d'échange thermique global U en fonction du nombre de tours de l'agitateur du RC1.

Dans le cas d'un réacteur semi-continu :

Le bilan de matière de l'acide formique, du peroxyde d'hydrogène, de l'acide peroxyformique et de l'eau dans le réacteur semi-continu est représenté par les équations différentielles décrites dans l'Éq. (II.13).

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{HCOOH}}{dt} &= \frac{Q_{HCOOH_0} [HCOOH]}{V_r} - R_{r,perh} + R_{r,decomp2} \\
 \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} &= \frac{Q_{HCOOH_0} [H_2O_2]}{V_r} - R_{r,perh} \\
 \frac{dC_{HCOOOH}}{dt} &= \frac{Q_{HCOOH_0} [HCOOOH]}{V_r} + R_{r,perh} - R_{r,decomp2} - R_{r,decomp1} \\
 \frac{dC_{H_2O}}{dt} &= \frac{Q_{HCOOH_0} [H_2O]}{V_r} + R_{r,perh} + R_{r,decomp1}
 \end{aligned} \tag{II.13}$$

Le bilan énergétique dans le réacteur semi-continu pour le mélange réactionnel est exprimé par l'équation différentielle montrée dans l'Éq. (II.14).

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{1}{\sum m_r C_{Pr}} \left(UA_a (T_j - T_r) - \sum R_{r,y} \Delta H_{r,y} V_r + Q_{HCOOH} C_{p_{HCOOH}} [HCOOH]_0 (T_{aj_0} - T_r) - q_{loss} \right) \quad (II.14)$$

avec :

- Q_{HCOOH} : Débit volumique de l'ajout de l'acide formique ($L.s^{-1}$).
- $C_{p_{HCOOH}}$: Capacité thermique molaire de l'acide formique ($J.mol^{-1}.K^{-1}$).
- $[HCOOH]_0$: Concentration initiale d'ajout de l'acide formique ($mol.L^{-1}$).
- T_{aj_0} : Température d'ajout de l'acide formique (K).

Le modèle mathématique obtenu sert à réaliser une simulation du comportement thermique du réacteur. Le système d'équations est programmé sous le logiciel Matlab. Les équations différentielles obtenues par le bilan thermique et le bilan de matière sont résolues avec le solveur ODE23s (Ordinary Differential Equations) intégré dans Matlab.

Ensuite, le modèle présenté ci-dessus sera utilisé comme un modèle de référence pour développer une méthode de détection et de diagnostic des défauts. Cependant, ce modèle est incomplet. La présence de peroxyde d'hydrogène comme réactif principale demande une attention particulière, car le peroxyde est un réactif instable qui peut se décomposer au cours de la réaction (Di Serio et al., 2017). En effet, plusieurs défauts peuvent apparaître conduisant à un changement du comportement thermique normal de la réaction et génère la décomposition de peroxyde d'hydrogène, qui peut conduire à l'emballement thermique. Les défauts étudiés dans ce travail sont basés sur les erreurs de l'opérateur comme la cause la plus pertinente des événements d'emballement thermique (Dakkoune et al., 2018b) . Les défauts considérés peuvent être divisés en trois classes :

- Les défauts qui résultent d'un changement des concentrations initiales des réactifs (acide formique *FA* et peroxyde d'hydrogène *HP*), et du changement de la température de jacket T_j .
- Les défauts dus à la présence d'impureté dans le milieu réactionnel. Ces impuretés peuvent jouer le rôle d'un catalyseur de la réaction de décomposition de peroxyde d'hydrogène, exemple $CuSO_4$ (II).
- Les défauts qui réagissent directement sur le coefficient d'échange thermique U , il s'agit de la vitesse de rotation de l'agitateur N_{tr} et le débit de circulation du fluide caloporteur Q_m .

Afin de tenir compte de ces défauts, une modélisation a été effectuée concernant la réaction de décomposition de peroxyde d'hydrogène sous l'effet de la température et sous l'effet de la présence d'un catalyseur (sulfate de cuivre (II)).

III. Le modèle cinétique et thermique de la réaction de décomposition de H_2O_2

III.1. L'état de l'art

III.1.1. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est un réactif disponible dans le commerce à des concentrations initiales de 35% ou 50% en masse, il a une structure instable qui se décompose facilement en oxygène et en eau avec un dégagement fort de chaleur. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène en tant qu'agent oxydant dans l'industrie est en pleine croissance, en raison de ses caractéristiques écologiques (Ciriminna et al., 2016; Noyori, 2005). Le peroxyde d'hydrogène est utilisé dans différents domaines (Spain et al., 1989; Hage and Lienke, 2006 ; Zeineb et al., 2015 ; Vernieres-Hassimi et al., 2017) tels que:

- Le traitement des déchets afin de contrôler la pollution dans les applications d'eaux usées, de traitement des déchets industriels et dans l'air
- Le blanchiment du papier et du textile.
- La synthèse chimique, comme la synthèse des acides peroxycarboxyliques par exemple.
- La décomposition de peroxyde d'hydrogène, comme une source d'oxygène pour faciliter le traitement biologique par exemple.
- L'exploitation minière / la métallurgie, pour améliorer le processus de récupération des métaux.
- La fabrication ou la transformation d'aliments, de produits pétrochimiques et de détergents.

En 2006, la production annuelle du peroxyde d'hydrogène était de 2,2 millions de tonnes (Hage and Lienke, 2006) et de 4,5 millions de tonnes en 2014 (Ciriminna et al., 2016).

III.1.2. La décomposition du peroxyde d'hydrogène (HP)

La décomposition du HP peut s'effectuer spontanément sous l'effet de la température où à l'aide des catalyseurs. La décomposition spontanée de HP est peu documentée, cependant la décomposition catalysée de HP par les ions métalliques est abordée dans plusieurs travaux de

recherche. Haber Fritz et al. (1934) parmi les premiers chercheurs qui ont étudié la cinétique de la réaction de décomposition de HP catalysée par des ions ferreux (Fe^{2+}).

- Décomposition de HP par différents catalyseurs

Plusieurs études ont été réalisées sur la décomposition de HP par différents catalyseurs à savoir le tungstate de sodium (Shang et al., 2017), les matériaux carbonés (exemple charbon actif, graphite, etc.) (Ribeiro et al., 2013) ou bien des fibres de carbone, des nanotubes de carbone, Al_2O_3 , Pd / Al_2O_3 , Fe_2O_3 et de la poudre d'acier (Sun et al., 2019).

Dans le travail de Shang et al. (2017), un modèle cinétique de la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysé par tungstate de sodium a été développé. Deux microréacteurs capillaires ont été utilisés à haute température (jusqu'à 105°C) et à haute pression (10 bar).

Durant l'analyse de la décomposition de HP catalysée par les matériaux carbonés dans un réacteur discontinu. Ribeiro et al. (2013) ont trouvé que les charbons actifs traités avec de l'acide sulfurique concentré décomposent mieux le peroxyde d'hydrogène.

Sun et al. (2019) ont établi un modèle cinétique de premier ordre pour la réaction de décomposition de HP dans d'un microréacteur. L'avantage de ce microréacteur apparaît à travers un transfert de masse et de chaleur amélioré par rapport à un réacteur discontinu. Il est caractérisé par une efficacité élevée de la décomposition de HP. Plusieurs catalyseurs ont été employés dans cette étude, à titre d'exemple : Fe_2O_3 , Pd, Al_2O_3 , Charbon actif, Fibre de carbone, Poudre d'acier, etc. L'examen de ces catalyseurs montre que Fe_2O_3 permet un taux de décomposition de HP le plus élevé, par contre la poudre d'acier présente le taux de décomposition de HP le plus faible.

- Décomposition de HP par CuSO_4 (II)

L'utilisation du sulfate de cuivre (II) comme catalyseur dans la réaction de décomposition de HP et la modélisation de sa cinétique est étudié par plusieurs auteurs. Luo et al. (1988) ont étudié la cinétique de la décomposition de HP catalysée par d'ions cuivre II (Cu^{2+}) dans un milieu basique. Les produits et les réactifs de la réaction ont été suivis par deux techniques de mesure, la titration et la potentiométrie. Perez-Benito (2004) a réalisé la décomposition de HP catalysé par le sulfate de cuivre (II) dans un milieu acide phosphaté. Zeineb et al. (2015) ont développé la cinétique de la décomposition catalytique de HP en milieu acide phosphorique par les ions métalliques présentent dans l'acide phosphorique, comme le fer et le sulfate de cuivre (II).

Dans la suite de ce travail, la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence et en absence de sulfate de cuivre (II) comme catalyseur a été modélisée dans le calorimètre adiabatique ARSST. L'établissement d'un tel modèle cinétique pour un réacteur adiabatique est rare dans la littérature (Bhattacharya, 2005; Marco et al., 2000). De plus, à notre connaissance, le nombre d'articles utilisant ARSST est limité (Veedhi and Sawant, 2013; Tang et al., 2009; Veedhi et al., 2014; Shimizu et al., 2014; Fauske, 2006; Marco et al., 2000).

III.2. Description du dispositif expérimental (ARSST)

L'utilisation des calorimètres pour étudier les peroxydes a été suggérée pour la première fois par Sturtevant en 1930 (West and Svirebely, 1971). Dans la littérature, plusieurs articles ont décrit la stabilité et la décomposition des peroxydes à l'aide de différents calorimètres (Casson and Maschio, 2012). Ces calorimètres peuvent être utilisés également pour déterminer les paramètres de sécurité des peroxydes (Scott et al., 1977; Shatynski and Hanesian, 1993). Parmi ces calorimètres :

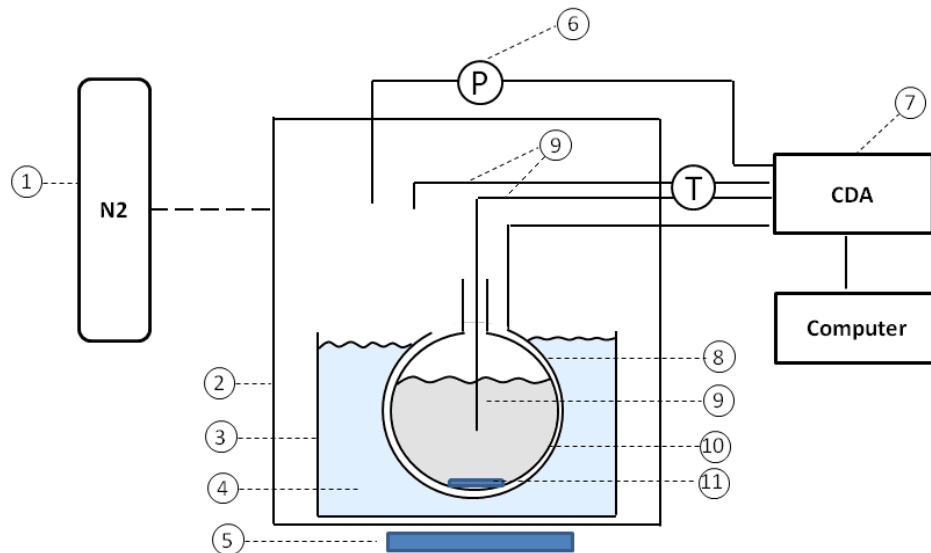
- Accelerating Rate Calorimeters (ARC) (Ait Aissa et al., 2016; Bhattacharya, 2005; Duh et al., 1997).
- Vent Sizing Package (VSP) (Huang et al., 2010; Véhot et al., 2008).
- Phi-Tech II (Valdes et al., 2015, 2016).
- Differential Scanning Calorimetry (DSC) (Ait Aissa et al., 2016; Chi et al., 2009; Duh et al., 1997; Huang et al., 2010).
- Advanced Reactive System Screening Tool (ARSST) (Figure II.4) (Marco et al., 2000; Shimizu et al., 2014; Tang et al., 2009; Theis et al., 2009; Veedhi et al., 2014; Veedhi and Sawant, 2013).

L'étude de la décomposition des peroxydes en phase liquide peut être difficile, car une augmentation de la température peut entraîner une évaporation et, par conséquent, une diminution de la masse réactionnelle. Fauske (2006) a développé la technologie ARSST qui consiste à utiliser un facteur Φ faible, qui représente l'inertie thermique du réacteur (environ 1,04). Le facteur Φ est exprimé selon l'Éq. (II.15) :

$$\phi = \frac{\text{Capacité calorifique de l'échantillon} + \text{Capacité calorifique de la cellule de mesure}}{\text{Capacité calorifique de l'échantillon}} \quad (\text{II.15})$$

Une faible valeur de ce coefficient permet de compenser la perte de chaleur de l'échantillon vers la cellule test (Marco et al., 2000; Tang et al., 2009). Puisque le facteur Φ à une valeur

proche de 1, le système thermique est proche du mode adiabatique et la mesure est fiable (Valdes et al., 2015). En plus, L'ARSST (Figure II.4) permet de travailler sous une forte pression (en présence d'un gaz inerte) pour limiter l'évaporation. De plus, il se caractérise par son faible coût et sa facilité d'utilisation qui permet de caractériser d'une manière sécurisée et rapide les réactions chimiques (Burelbach, 2000; Mannan, 2014).



1	Alimentation en gaz inerte (N ₂)	6	Capteur de pression
2	Cuve de confinement	7	Contrôle et acquisition des données
3	Assemblage de la cellule d'essai en aluminium	8	Ceinture chauffante
		9	Thermocouples (T_1 et T_2)
4	Fibres de verre	10	Cellule de test en verre
5	Agitateur	11	Barreau magnétique

Figure II.4. Représentation schématique de la configuration expérimentale de l'ARSST.

Le réacteur ARSST est essentiellement composé de deux compartiments. Le premier compartiment est une cellule de test en verre pour le mélange réactionnel d'une capacité volumique de 10 ml. Cette cellule est entourée d'un élément chauffant et isolé avec du papier d'aluminium et de la fibre de verre. Un thermocouple (T_1) en contact avec le mélange réactionnel et un barreau magnétique se trouvent dans la cellule de test en verre. La cellule de test est insérée dans le deuxième compartiment, qui est un récipient de confinement de 450 ml en acier inoxydable. Un deuxième thermocouple (T_2) et un capteur de pression se trouvent dans le deuxième compartiment. L'azote est utilisé comme un gaz inerte, pour travailler sous pression

moyenne (20–50 bars) afin de minimiser l'évaporation du mélange réactionnel. Différentes vitesses de chauffage électrique de la cellule de test peuvent être réalisées (0,5 à 4 °C.min⁻¹).

Le point d'ébullition de l'eau à 35 bars est d'environ 242 °C d'après le logiciel Aspen Plus (la méthode thermodynamique de Wilson (Jana, 2012)) et les tables de la vapeur d'eau. Le mélange réactionnel utilisé lors de ces expériences était principalement composé d'eau. Pour cette raison, le critère d'arrêt des différentes expériences a été fixé à 200 °C, c'est-à-dire avant le point d'ébullition.

III.3. Le modèle de la réaction

La décomposition du peroxyde d'hydrogène (33% en poids dans l'eau) dans une solution d'acide sulfurique (95 à 98% en poids) en présence de sulfate de cuivre (99% en poids) a été étudiée dans l'unité ARSST.

Dans la première étape, la solution de sulfate de cuivre (II) et d'acide sulfurique a été ajoutée dans la cellule de test, puis de peroxyde d'hydrogène à la température ambiante. Le temps nécessaire pour charger la cellule d'essai et allumer le chauffage électrique est moins de 10 min. Pendant ce temps, il n'y a pas de décomposition du peroxyde d'hydrogène car la température du mélange est inférieure à 23 °C. Les expériences ont été effectuées dans la cellule de test ouverte en cuve de confinement. Plusieurs expériences ont été réalisées pour estimer les paramètres cinétiques et thermiques de la décomposition du peroxyde d'hydrogène spontanée et catalysée par le sulfate de cuivre (II). Le Tableau II.5 montre les conditions expérimentales de la modélisation cinétique pour une série de cinq expériences.

Tableau II.5. Conditions expérimentales de la modélisation cinétique pour $[H_2SO_4] = 0,72 \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,009 \text{ kg}$.

Série	T ₁ (K)	P(N ₂) (bar)	H ₂ O ₂ (mol.L ⁻¹)	CuSO ₄ (mol.L ⁻¹)	Vitesse de chauffe (°C.min ⁻¹)
1	296,6	36,5	10,96	0,22	2,4
2	299,7	36,2	2,74	0,22	1,8
3	335,6	36,0	10,96	0,08	2,4
4	363,5	36,7	10,96	0,00	0,6
5	315,2	36,2	6,54	0,00	1,2

D'un point de vue cinétique, la décomposition du peroxyde d'hydrogène est influencée par les conditions opératoires de la réaction à savoir la concentration initiale des catalyseurs, de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique (l'acidité du milieu réactionnel) (Mlasi et al., 2015). En plus, les paramètres de calorimètre, tels que la vitesse de chauffage électrique et la pression initiale d'azote (gaz inerte), pourraient également influencer la cinétique de la décomposition de HP.

Une étude a été réalisée sur les paramètres influençant la réaction. Le but est de choisir les paramètres à faire varier pour déterminer le modèle cinétique de la décomposition de HP, il s'agit de :

- La concentration initiale de H_2O_2 ;
- La concentration initiale du CuSO_4 ;
- La rampe de température ;
- La pression initiale de l'azote.

Les résultats sont montrés dans la partie D de l'Annexe II.

Les informations de pression fournies par l'ARSST sont plus qualitatives que quantitatives, en raison du volume élevé de la phase gazeuse par rapport à la phase liquide. Pour cette raison, l'évolution de la pression n'a pas été utilisée pour déterminer les constantes cinétiques et thermodynamiques au cours de la phase d'estimation des paramètres. En revanche, le peroxyde d'hydrogène est stable en milieu acide (Koskinen et al., 2010). En l'absence d'acide sulfurique dans le mélange réactionnel, la décomposition est plus rapide. L'influence de l'acide sulfurique sur le mécanisme de décomposition peut être très complexe à prendre en compte, en raison des différents degrés d'oxydation des métaux. Pour cette raison, les expériences ont été effectuées en utilisant une concentration initiale d'acide sulfurique fixe, à savoir $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,72 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour construire le modèle cinétique, les hypothèses suivantes ont été prises en compte :

- Les phénomènes d'équilibre de la pression de vapeur ont été négligés ;
- Le transfert d'oxygène de la phase liquide à la phase gazeuse est supposé rapide ;
- La phase gazeuse obéit à la loi des gaz parfaits ;
- La variation de température T_2 située dans le récipient de confinement est supposée constante (Figure II.5).

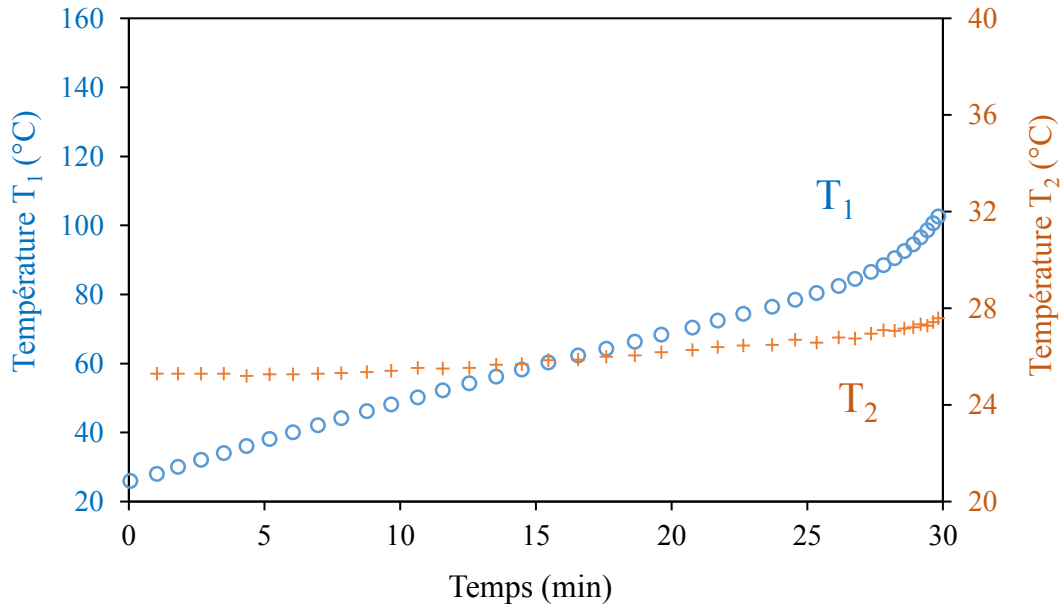
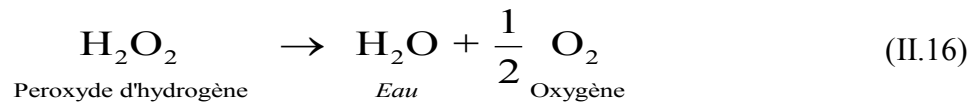


Figure II.5. Evolution de la température T_1 (la température de la réaction) et T_2 au cours d'une expérience dans ARSST.

III.3.1. La cinétique

Il faut distinguer deux voies de décomposition du peroxyde d'hydrogène : la décomposition thermique ou spontanée en absence de sulfate de cuivre (II) et la décomposition catalysée par le sulfate de cuivre (II).

La réaction globale peut s'écrire de la manière suivante selon l'Éq. (II.16) :



La cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène est montrée dans l'Éq. (II.17) :

$$R_{\text{décomposition}} = R_{\text{spont}} + R_{\text{cat}} \quad (\text{II.17})$$

Une réaction de premier ordre a été supposée pour la décomposition spontanée du HP selon l'Éq. (II.18) :

$$R_{\text{spont}} = k_{\text{spont}} [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{II.18})$$

La décomposition du peroxyde d'hydrogène par le sulfate de cuivre (II) passe par un mécanisme complexe. D'après l'article de Perez-Benito (2001), la cinétique détaillée de la décomposition catalysée par le sulfate de cuivre (II) (R_{cat}) peut être exprimée dans l'Éq. (II.19) :

$$R_{cat} = 2.k_{cat_A} [Cu^{2+}] [H_2O_2]^2 + 2.k_{cat_B} [Cu^{2+}]^{1/2} [H_2O_2] \quad (II.19)$$

où k_{cat_A} et k_{cat_B} sont deux constantes de vitesse. Ces paramètres ont été estimés avec leurs énergies d'activation associées au cours de la phase de modélisation.

III.3.2 Le bilan de masse et d'énergie

Les expériences ont été effectuées dans une cellule ouverte où la réaction de décomposition génère un produit incondensable, à savoir l'O₂. Ainsi, l'équilibre molaire d'un composé arbitraire (j) en phase liquide peut être exprimé par l'Éq. (II.20).

$$r_j V_{liq} = \frac{dn_j}{dt} + \dot{n}_{j,out} \quad (II.20)$$

avec :

r_j : Cinétique de formation ou de disparition du composé j (mol.L⁻¹.s⁻¹).

V_{liq} : Volume de la phase liquide (L).

n_j : Nombre de moles du composé j (mol).

$\dot{n}_{j,out}$: Débit molaire d'évaporation de l'espèce j (mol.s⁻¹).

Comme mentionné auparavant, le critère d'arrêt était 200°C, ce qui est inférieur au point d'ébullition à 35 bars. Ainsi, on peut supposer que l'évaporation du mélange réactionnel est négligeable. Par conséquent, le terme $\dot{n}_{j,out}$ est égal à zéro pour l'eau et le peroxyde d'hydrogène.

Le transfert de masse liquide-gaz, qui correspond au transfert d'oxygène de la phase liquide à la phase gazeuse, a été supposé rapide. Cette approximation est justifiée par le fait qu'en matière de sécurité des procédés, il est plus sage de supposer des scénarios majorants. Ainsi, le bilan massique du peroxyde d'hydrogène et sa démonstration sont exprimés dans l'Éq. (II.21) :

$$\begin{aligned}
 r_{H_2O_2} \cdot V_{liq} &= \frac{dn_{H_2O_2}}{dt} + \dot{n}_{H_2O_2, out} \\
 \Leftrightarrow -R_{décomposition} V_{liq} &= \frac{dn_{H_2O_2}}{dt} \\
 &= \frac{d(C_{H_2O_2} V_{liq})}{dt} \\
 &= C_{H_2O_2} \frac{dV_{liq}}{dt} + V_{liq} \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} \\
 \Leftrightarrow \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} &= -R_{décomposition} - \frac{C_{H_2O_2}}{V_{liq}} \frac{dV_{liq}}{dt}
 \end{aligned} \tag{II.21}$$

Il convient de prendre en compte la variation de la phase liquide due à la libération d'oxygène dans l'espace libre de l'unité ARSST. Le bilan massique en oxygène est exprimé dans l'Éq. (II.22).

$$r_{O_2} \cdot V_{liq} = \frac{dn_{O_2, liq}}{dt} + \dot{n}_{O_2, out} \tag{II.22}$$

Le transfert de masse est supposé être rapide, donc $n_{O_2, liq} \rightarrow 0 \text{ mol} \Leftrightarrow \frac{dn_{O_2, liq}}{dt} = 0 \text{ mol.s}^{-1}$

$$\Leftrightarrow \dot{n}_{O_2, out} = \frac{1}{2} \cdot R_{Décomposition} \cdot V_{liq} \tag{II.23}$$

L'accumulation d'oxygène dans l'espace libre peut être écrite selon l'Éq. (II.24) :

$$\frac{dn_{O_2, gas}}{dt} = \dot{n}_{O_2, out} \tag{II.24}$$

En supposant que la phase gazeuse obéit à la loi des gaz parfaits, le nombre de moles d'O₂ dans la phase gazeuse est exprimé par l'Éq. (II.25) :

$$n_{O_2, gas} = \frac{p_{O_2, gas} \cdot V_{gas}}{R \cdot T_2} \tag{II.25}$$

L'Éq. (II.23) devient :

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_{O_2, out} &= \frac{dn_{O_2, gas}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot R_{Décomposition} \cdot V_{liq} \\
 \Leftrightarrow \frac{d\left(\frac{p_{O_2, gas} \cdot V_{gas}}{R \cdot T_2}\right)}{dt} &= \frac{1}{2} \cdot R_{Décomposition} \cdot V_{liq}
 \end{aligned} \tag{II.26}$$

où P_{O_2} est la pression partielle de l'oxygène dans l'espace libre.

En raison du volume élevé de la phase gazeuse, on peut supposer que V_{gas} est constant. Nous avons également supposé que la variation de la température T_2 est constante. L'Éq. (II.26) devient :

$$\frac{V_{gas}}{R.T_2} \frac{d(p_{O_2,gas})}{dt} = \frac{1}{2} \cdot R_{Decomposition} \cdot V_{liq} \quad (II.27)$$

$$\Leftrightarrow \frac{dp_{O_2,gas}}{dt} = \frac{1}{2} \left(\frac{R_{Decomposition} \cdot V_{liq} \cdot R.T_2}{V_{gas}} \right)$$

De la même manière, le bilan massique de l'eau est exprimé dans l'Éq. (II.28) :

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = +R_{décomposition} - \frac{C_{H_2O}}{V_{liq}} \frac{dV_{liq}}{dt} \quad (II.28)$$

La variation de masse de liquide peut être exprimée par l'Éq. (II.29) :

$$m_{liq} = m_{liq,0} - m_{O_2} - m_{H_2O_2 \text{ due à l'évaporation}} - m_{H_2O \text{ due à l'évaporation}} \quad (II.29)$$

$$= m_{liq,0} - M_{O_2} \cdot \frac{p_{O_2} \cdot V_{gas}}{R.T_2} - M_{H_2O_2} \cdot \frac{P_{H_2O_2} \cdot V_{gas}}{R.T_2} - M_{H_2O} \cdot \frac{P_{H_2O} \cdot V_{gas}}{R.T_2}$$

Comme mentionné précédemment, la pression de vapeur a été négligée, ainsi que la variation du liquide due à la libération d'oxygène de l'Éq. (II.29) devient :

$$m_{liq} \approx m_{liq,0} - M_{O_2} \cdot \frac{p_{O_2} \cdot V_{gas}}{R.T_2}$$

$$\Leftrightarrow \frac{dm_{liq}}{dt} \approx -M_{O_2} \cdot \frac{V_{gas}}{R.T_2} \cdot \frac{dp_{O_2}}{dt} = -M_{O_2} \cdot \frac{V_{gas}}{R.T_2} \cdot 0,5 \cdot \frac{R.T_2}{V_{gas}} R_{Decomposition} \cdot V_{liq} \quad (II.30)$$

$$= -0,5 \cdot M_{O_2} \cdot R_{Decomposition} \cdot V_{liq}$$

D'après les Éqs. (II.21) et (II.28), les bilans de masse pour le peroxyde d'hydrogène (Éq. (II.31)) et l'eau (Éq. (II.32)) peuvent être écrits par :

$$\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = -R_{décomposition} - \frac{C_{H_2O_2}}{V_{liq}} \left(-\frac{0,5 M_{O_2} R_{décomposition} V_{liq}}{\rho_{liq}} \right) \quad (II.31)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = R_{décomposition} - \frac{C_{H_2O}}{V_{liq}} \left(-\frac{0,5 M_{O_2} R_{décomposition} V_{liq}}{\rho_{liq}} \right) \quad (II.32)$$

Le bilan énergétique est exprimé par l'Éq. (II.33) :

$$\begin{aligned}
 & \left(m_{liq} \cdot \hat{C}_{P_{liq}} + m_{insert} \cdot \hat{C}_{P_{insert}} \right) \frac{dT_1}{dt} = q_r + q_{\text{électrique}} \\
 & \Leftrightarrow \Phi \cdot m_{liq} \cdot \hat{C}_{P_{liq}} \cdot \frac{dT_1}{dt} = q_r + q_{\text{électrique}} \\
 & \Leftrightarrow \frac{dT_1}{dt} = \frac{q_r}{\Phi \cdot m_{liq} \cdot \hat{C}_{P_{liq}}} + \beta_{\text{électrique}}
 \end{aligned} \tag{II.33}$$

avec :

- Φ : Inertie thermique du système (une valeur caractéristique de 1,04 sans unité).
- $\beta_{\text{électrique}}$: Taux de chauffage électrique ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).
- q_r : Débit de chaleur dû aux réactions chimiques ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$).
- $\hat{C}_{P_{liq}}$: Capacité thermique massique du mélange réactionnel ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), calculée selon l'Éq. (II.34), où w_j et le pourcentage massique du composé j :

$$\hat{C}_{P_{liq}}(T_{liq}) = \sum_j w_j \cdot \hat{C}_{P_{liq}}(T_{liq}) \tag{II.34}$$

L'évolution de $\hat{C}_{P_{liq}}$ pour l'eau et le peroxyde d'hydrogène avec la température a été déterminée à partir du logiciel Aspen Plus v9.0 (Aspen Technology, Inc.), en utilisant le modèle thermodynamique de Wilson (Figure II.6).

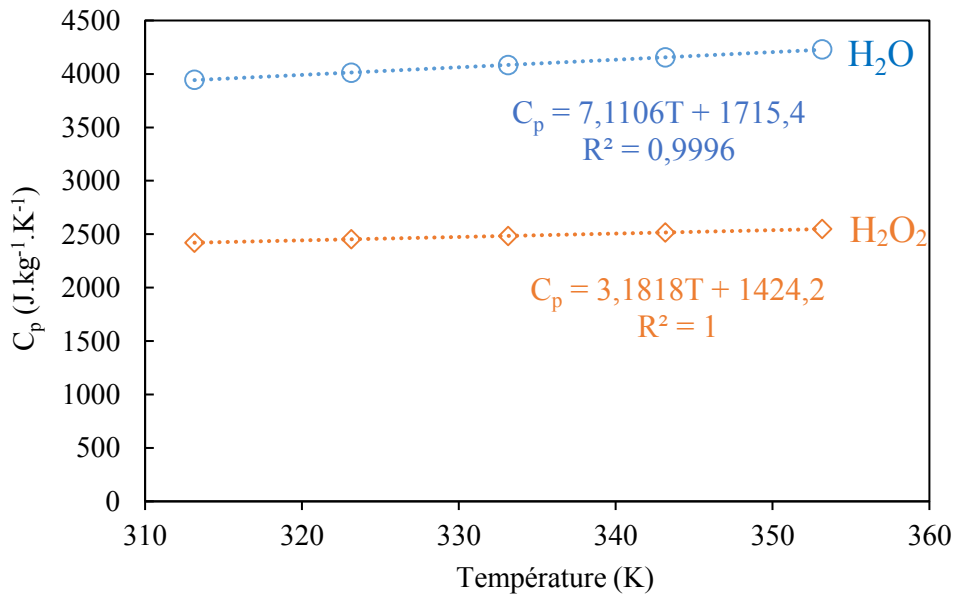


Figure II.6. Evolution de la capacité thermique en fonction de la température (à partir du logiciel de simulation Aspen).

Le facteur Φ est exprimé dans l'Éq. (II.35) :

$$\phi = \frac{m_{liq} \hat{C}_{P_{liq}} + m_{insert} \hat{C}_{P_{insert}}}{m_{liq} \hat{C}_{P_{liq}}} \quad (II.35)$$

avec :

m_{liq}, m_{insert} : Masse de l'échantillon et de la cellule d'essai respectivement (kg)

$\hat{C}_{P_{liq}}, \hat{C}_{P_{insert}}$: Capacité calorifique de l'échantillon et de la cellule d'essai (égale à 0,83 kJ.kg⁻¹.K⁻¹ qui correspond à la valeur donnée par le fabricant) respectivement.

Le débit de chaleur dû aux réactions chimiques est exprimé par l'Éq. (II.36).

$$q_r = (-R_{spont} \cdot \Delta H_{r,spont} - R_{cat} \cdot \Delta H_{r,cat}) V_{liq} \quad (II.36)$$

L'enthalpie de la décomposition du HP sans catalyseur $\Delta H_{R,spont}$ est supposée être égale à -98 kJ.mol⁻¹ selon plusieurs auteurs (Marzzacco, 1999; Tatsuoka and Koga, 2013).

En présence d'impuretés, le mécanisme de décomposition est différent. Cela pourrait expliquer pourquoi la valeur de l'enthalpie de décomposition en absence de sulfate de cuivre (II) peut être différente de -98 kJ.mol⁻¹. On peut citer l'article de Khoumeri et al. (2000) qui étudie la décomposition du peroxyde d'hydrogène par le système Fe (NO₃)₃ / HNO₃. Au cours de la modélisation, les auteurs ont trouvé une valeur de -140 kJ.mol⁻¹ pour l'enthalpie de réaction.

III.3.3 L'estimation des paramètres

Le logiciel Modest (Haario, 2001) a été utilisé pour estimer les paramètres : $k_{0,spont}, E_{a,spont}, k_{0,cat_A}, E_{a,cat_A}, \Delta H_{r,cat}, k_{0,cat_B}$ et E_{a,cat_B} . La dépendance en température des constantes de vitesse (k_{cat_A} et k_{cat_B}) a été décrite par une équation d'Arrhénius modifiée Éq. (II.37) :

$$k = k_{ref} \exp \left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \quad (II.37)$$

avec :

$$k_{ref} = k_0 \cdot \exp \left(\frac{-E_a}{RT_{ref}} \right) \quad (II.38)$$

La température de référence T_{ref} correspond ici à la température moyenne de l'ensemble des expériences effectuées. Cette modification de l'équation d'Arrhénius a été effectuée pour réduire la corrélation entre l'énergie d'activation E_a et le facteur pré-exponentiel k_0 dans la phase d'estimation des paramètres.

Le coefficient de détermination du modèle (R^2) a été exprimé par l'Éq. (II.39) :

$$R^2 = 1 - \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{(y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (II.39)$$

avec :

$\bar{y}_i$: Valeur moyenne des observables expérimentaux.

$\hat{y}_i$: Estimation numérique par le modèle.

y_i : Observable expérimental.

La fonction objective ω a été calculée par l'Éq. (II.40) :

$$\omega = \sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (II.40)$$

La fonction objective a été minimisée à l'aide des algorithmes du simplex et de Levenberg-Marquardt. Les équations différentielles ordinaires ont été résolues à l'aide de la méthode BDF (Backward Differentiation Formula). Seule la température de réaction (T_1) est mesurée (la pression n'est pas mesurée, parce que cette mesure n'est pas précise, en raison du volume élevé de la phase gazeuse par rapport à la phase liquide).

Afin de minimiser le nombre de paramètres estimés, deux modèles ont été construits : un modèle en l'absence de sulfate de cuivre (II), pour déterminer les paramètres cinétiques de la décomposition spontanée, et un modèle en présence de sulfate de cuivre (II), pour déterminer les paramètres cinétiques de la décomposition catalysée.

Modèle cinétique en absence de sulfate de cuivre (II)

Les Figures II.7 et II.8 montrent l'ajustement du modèle de la température de la réaction de décomposition spontanée de peroxyde d'hydrogène par rapport aux résultats expérimentaux pour les séries 4 et 5 (Tableau II.5).

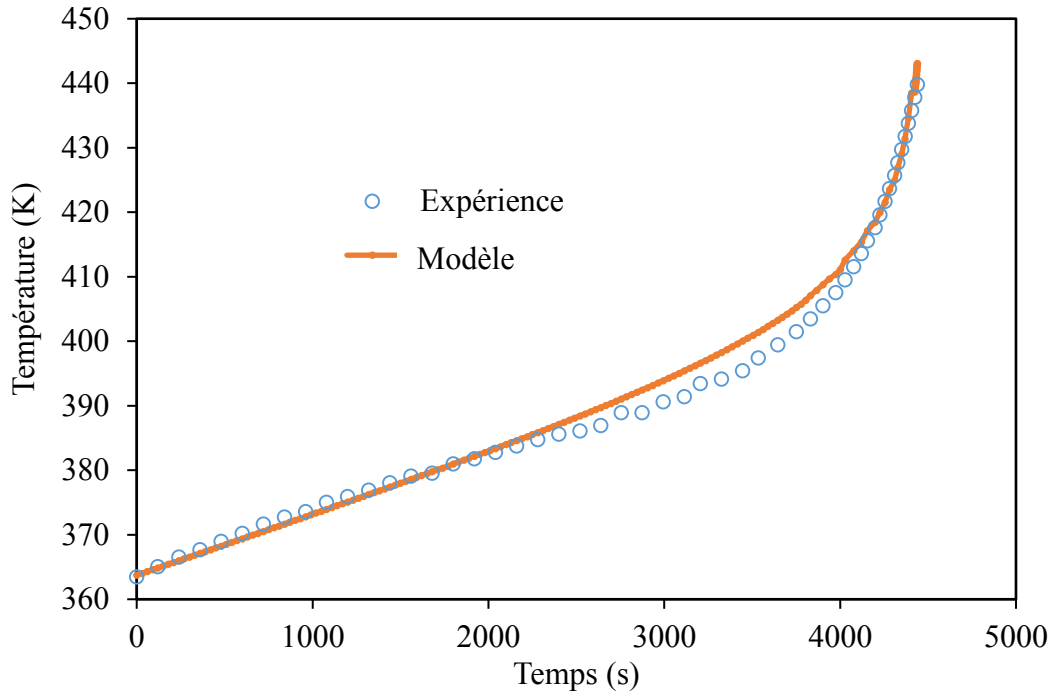


Figure II.7. Ajustement du modèle aux données expérimentales de la série 4.

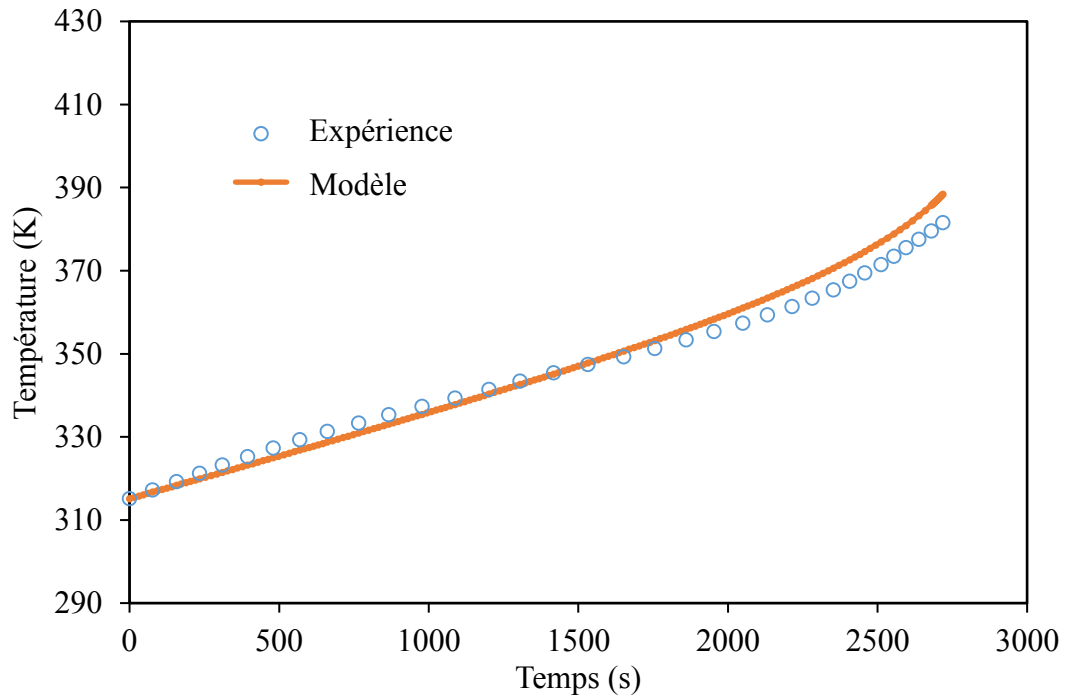


Figure II.8. Ajustement du modèle aux données expérimentales de la série 5.

Le coefficient de détermination R^2 est de 99%.

Le Tableau II.6 montre les valeurs des paramètres estimés et leur erreur par rapport aux données statistiques.

Tableau II.6. Paramètres estimés et données statistiques à $T_{ref} = 413\text{ K}$ pour la décomposition spontanée du peroxyde d'hydrogène.

	Estimé	Erreur standard	Erreur (%)
$K_{0,spont} (\text{s}^{-1})$	$9,24.10^{-5}$	$0,233.10^{-5}$	2,5
$Ea_{,spont} (\text{J.mol}^{-1})$	$1,50.10^5$	$0,039.10^5$	2,7

Nous pouvons remarquer que le modèle correspond bien aux données expérimentales en l'absence de sulfate de cuivre (II) (Figures II.11 et II.12) et que les données statistiques relatives aux paramètres cinétiques de décomposition spontanée de HP sont bonnes. Ces paramètres cinétiques ont été introduits dans le modèle cinétique de la décomposition de HP par le sulfate de cuivre (II).

Modèle cinétique avec de sulfate de cuivre (II)

Les Figures II.9 à II.11 montrent l'ajustement du modèle par rapport aux résultats expérimentaux de la température de la réaction (Tableau II.5).

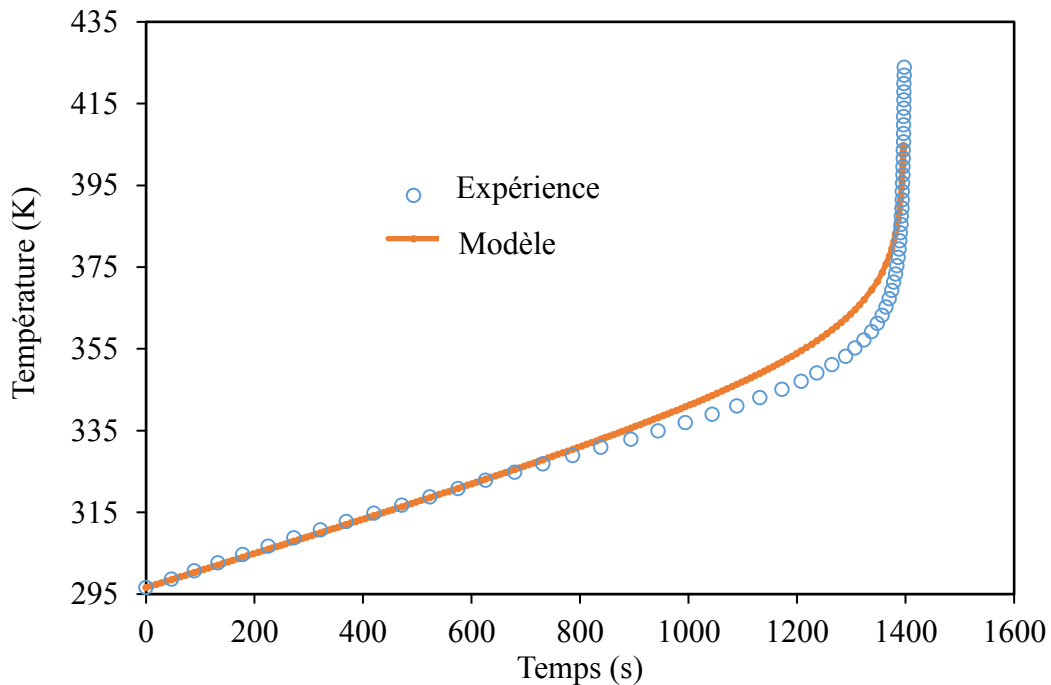


Figure II.9. Ajustement du modèle aux données expérimentales de la série 1.

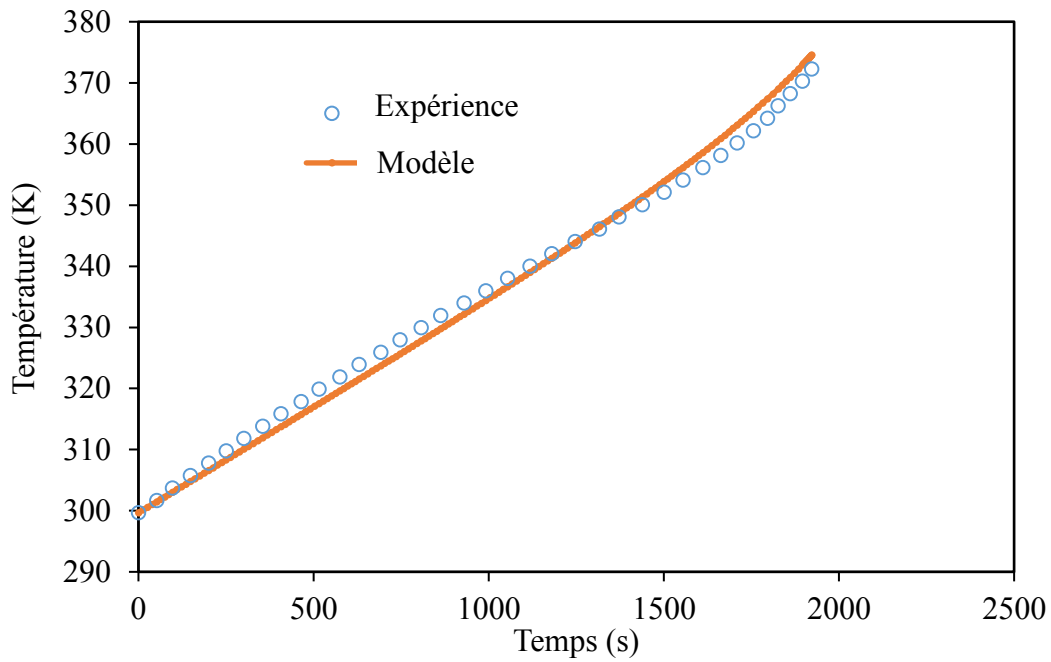


Figure II.10. Ajustement du modèle aux données expérimentales de la série 2.

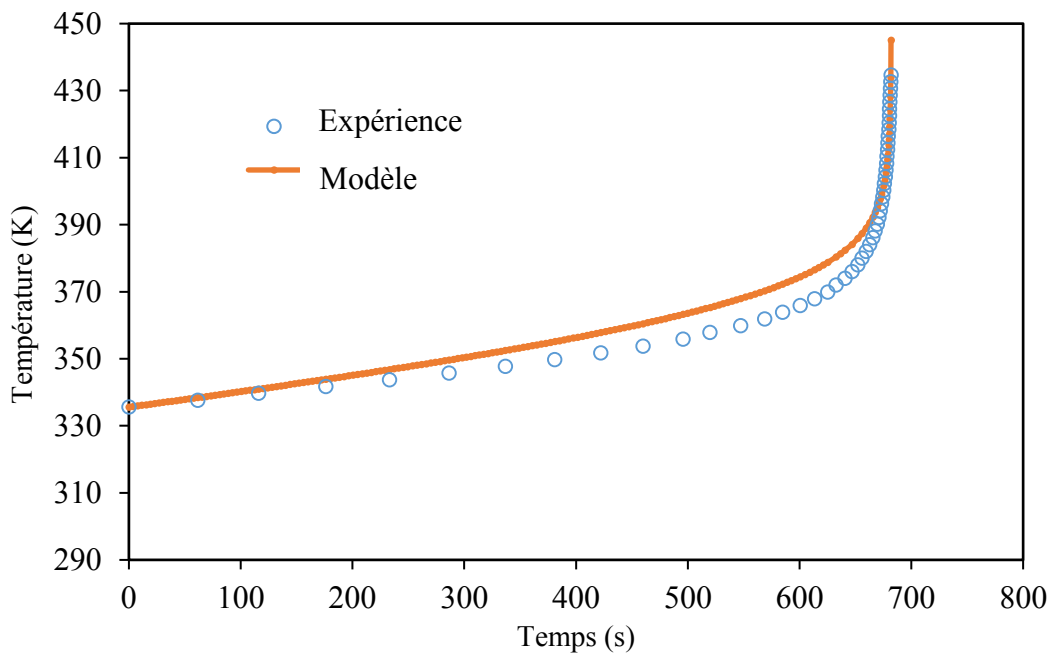


Figure II.11. Ajustement du modèle aux données expérimentales de la série 3.

A nouveau, nous remarquons que le modèle s'adapte à la température de la réaction. Le coefficient de détermination est supérieur à 95%. Le Tableau II.7 indique la valeur des paramètres estimés et des données statistiques avec des erreurs standards faibles. Nous avons observé que la valeur de l'enthalpie de la réaction est presque similaire pour la décomposition spontanée et catalysée, qui est égale à $-93,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Tableau II.7. Paramètres estimés et données statistiques à $T_{ref} = 413\text{ K}$ pour la décomposition catalysée du peroxyde d'hydrogène

	Estimé	Erreur standard	Erreur (%)
$k_{0,cat_A} (\text{L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1})$	$0,163.10^{-1}$	$0,0609.10^{-1}$	37,3
$E_{a,cat_A} (\text{J}.\text{mol}^{-1})$	162000	7680	4,8
$k_{0,cat_B} (\text{L}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}.\text{s}^{-1})$	$0,350.10^{-2}$	$0,0460.10^{-2}$	13,1
$E_{a,cat_B} (\text{J}.\text{mol}^{-1})$	69700	1440	2,1
$\Delta H_r (\text{J}.\text{mol}^{-1})$	-93200	-14800	15,9

Une validation expérimentale du modèle de la synthèse de PFA qui tient en compte la décomposition de HP est réalisée par la suite.

IV. Validation expérimentale du modèle global

Cette partie est consacrée à la validation expérimentale du modèle de la réaction de PFA qui tient en compte la décomposition de HP.

IV.1. Description du dispositif expérimental (RC1)

Le dispositif utilisé pour la validation expérimentale est le réacteur RC1 représenté dans la Figure II.12.

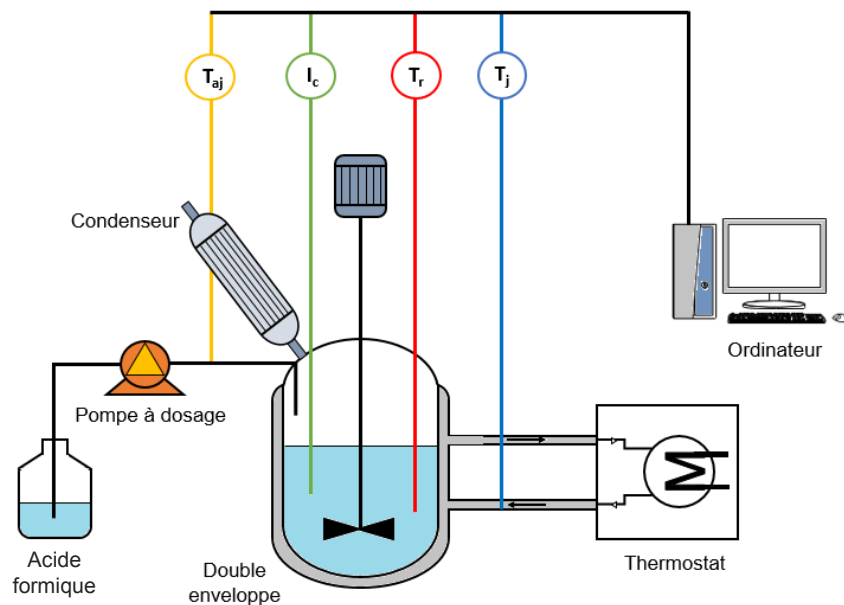


Figure II.12. Schéma du réacteur pilote METTLER RC1.

L'installation principale comporte un réacteur à double enveloppe mono fluide, muni d'un couvercle à plusieurs orifices qui facilite le passage de l'axe de l'agitateur, les sondes de température et d'étalonnage, ainsi que l'alimentation automatique des réactifs assurée par une pompe doseuse, et le condenseur qui permet de garder une masse volumique constante.

La cuve agitée est en verre avec une capacité de deux litres, dotée d'un système de chauffage et de refroidissement mono-fluide à double-enveloppe pour permettre le passage du fluide caloporteur (l'huile de silicone 47 V 20) avec un débit fixe de $1,33 \text{ kg.s}^{-1}$. Le but est de garder une température uniforme dans la double enveloppe. L'huile de silicone utilisée autorise un domaine de fonctionnement allant de $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

L'agitateur permet d'assurer une agitation mécanique avec une vitesse variable de 30 à 850 tr.min^{-1} . Les dimensions du réacteur, de l'agitateur, de la double enveloppe et les caractéristiques du fluide caloporteur sont indiquées dans l'Annexe II (Tableau II.A2). Le temps de réponse des capteurs (Pt100) de la température du milieu réactionnel T_r , du fluide caloporteur T_j et des réactifs ajoutés est de 2s, et leur précision est de $0,08 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Les dimensions du réacteur, de sa paroi, de l'agitateur, de la double enveloppe et de fluide caloporteur sont indiquées dans l'Annexe II (Tableau II.A2).

Enfin, l'installation est connectée avec le logiciel WinRC NT développé par METTLER à travers l'automate RD10. Le logiciel possède des fonctionnalités de commande, d'acquisition et d'affichage de données en ligne issue des capteurs.

La validation expérimentale du modèle de la réaction de perhydrolyse de l'acide formique qui tient compte de la décomposition de peroxyde d'hydrogène est effectuée sur le réacteur RC1 sous un mode discontinu et semi-continu et dans des conditions isoperibolique de la température.

IV.2. Réacteur discontinu

Le bilan massique de l'acide formique, du peroxyde d'hydrogène, de l'acide peroxyformique et de l'eau est représenté par les équations différentielles selon l'Éq. (II.41).

$$\begin{aligned} \frac{dC_{HCOOH}}{dt} &= -R_{r,perh} + R_{r,decomp2} \quad ; \quad \frac{dC_{HCOOOH}}{dt} = R_{r,perh} - R_{r,decomp2} - R_{r,decomp1} \\ \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} &= -R_{r,perh} - R_{r,decomp3} \quad ; \quad \frac{dC_{H_2O}}{dt} = R_{r,perh} + R_{r,decomp1} + R_{r,decomp3} \end{aligned} \quad (\text{II.41})$$

Le bilan énergétique dans le réacteur discontinu est exprimé par l'Éq. (II.42).

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{1}{\sum m_r C_{Pr}} \left(UA_a \cdot (T_j - T_r) - \sum R_{r,y} \cdot \Delta H_{r,y} \cdot V_r - q_{loss} \right) \quad (\text{II.42})$$

Une série d'expériences avec différentes conditions opératoires a été réalisée sur RC1 en mode discontinu afin de valider le modèle global de la réaction de perydrolyse de l'acide formique. Une méthode de titration a été appliquée pour déterminer la concentration des réactifs. Une solution standard de sulfate d'ammonium et de cérium (0,1 mol.L⁻¹) et une solution standard d'hydroxyde de sodium (0,4 mol.L⁻¹), ont été utilisées pour déterminer la concentration de peroxyde d'hydrogène et d'acide formique, respectivement.

Les Figures II.13 à 15 montrent une comparaison entre les résultats obtenus par le modèle et ceux obtenus expérimentalement concernant le profil de la température du milieu réactionnel T_r . Le Tableau II.8 présente les conditions de fonctionnement de la réaction en mode discontinu.

Tableau II.8. Conditions de fonctionnement de la réaction dans le réacteur discontinu.

Essai	Conditions opératoires				
	V_r (L)	$[HCOOH]$ (mol.L ⁻¹)	$[H_2O_2]$ (mol.L ⁻¹)	T_0 (°C)	T_j (°C)
1	1,2	2,5	2,8	70,04	70
2	1,2	2,5	3	69,89	70
3	1,2	3	2,8	70,11	70

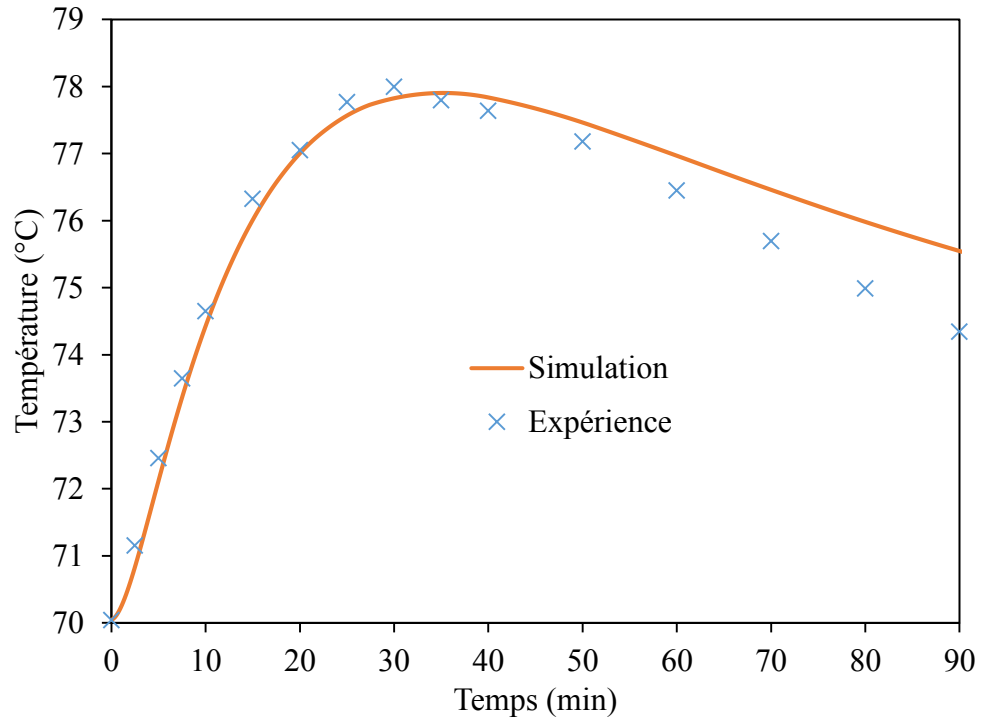


Figure II.13. Profil de la température T_r obtenue par simulation et expérience de l'essai 1.

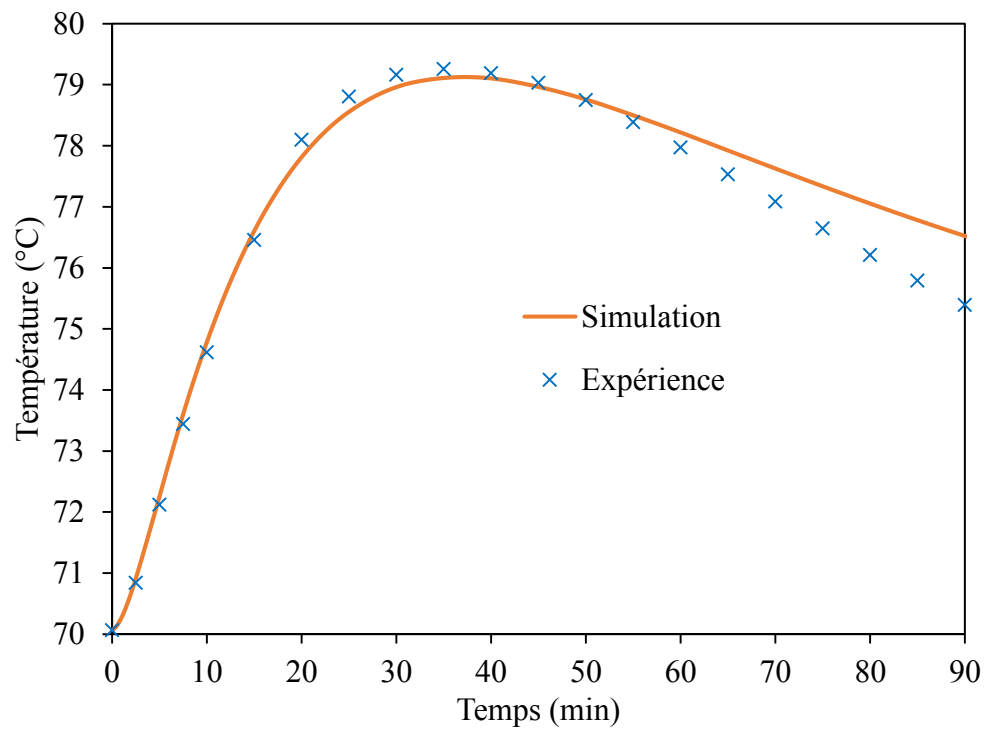


Figure II.14. Profil de la température T_r obtenue par simulation et expérience de l'essai 2.

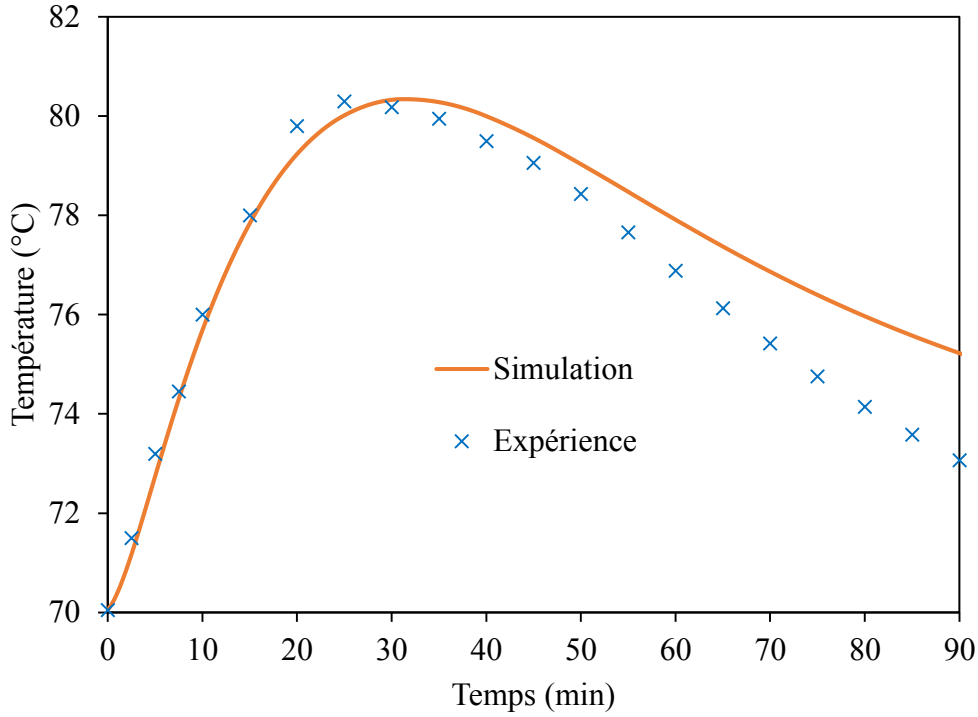


Figure II.15. Profil de la température T_r obtenue par simulation et expérience de l'essai 3.

Les figures montrent un bon accord entre le profil de la température obtenu expérimentalement et celui obtenu par le modèle notamment dans la partie de l'élévation de la température de la réaction.

IV.3. Réacteur semi-continu

Le bilan massique de l'acide formique, du peroxyde d'hydrogène, de l'acide peroxyformique et de l'eau est représenté par les équations différentielles selon l'Éq. (II.43).

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{HCOOH}}{dt} &= \frac{Q_{HCOOH_0} [HCOOH]}{V_r} - R_{r,perh} + R_{r,decomp2} \\
 \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} &= \frac{Q_{HCOOH_0} [H_2O_2]}{V_r} - R_{r,perh} - R_{r,decomp3} \\
 \frac{dC_{HCOOOH}}{dt} &= \frac{Q_{HCOOH_0} [HCOOOH]}{V_r} + R_{r,perh} - R_{r,decomp2} - R_{r,decomp1} \\
 \frac{dC_{H_2O}}{dt} &= \frac{Q_{HCOOH_0} [H_2O]}{V_r} + R_{r,perh} + R_{r,decomp1} + R_{r,decomp3}
 \end{aligned} \tag{II.43}$$

Le bilan énergétique dans le réacteur semi-continu est exprimé par l'équation différentielle montrée dans l'Éq. (II.44).

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{1}{\sum m_r C_{Pr}} \left(UA_a (T_j - T_r) - \sum R_{r,y} \Delta H_{r,y} V_r + Q_{HCOOH} C_{p_{HCOOH}} [HCOOH]_0 (T_{aj_0} - T_r) - q_{loss} \right) \quad (II.44)$$

Une série d'expériences avec différentes conditions opératoires a été réalisée sur RC1 en mode semi-continu pour valider le modèle global de la réaction de perydrolyse de l'acide formique. Les Figures II.16 et II.17 montrent le profil de la température du milieu réactionnel T_r obtenu par le modèle et par l'expérience. Le Tableau II.9 présente les conditions de fonctionnement de la réaction en mode semi-continu.

Tableau II.9. Conditions de fonctionnement de la réaction dans le réacteur semi-continu.

Essai	Conditions opératoires					
	V_r (L)	Q_{HCOOH} (mol.L ⁻¹)	$[H_2O_2]$ (mol.L ⁻¹)	T_{r_0} (°C)	T_j (°C)	T_{aj_0} (°C)
4	1	0,01	2,5	69,73	70	22,1
5	1	0,01	3	69,64	70	22,5

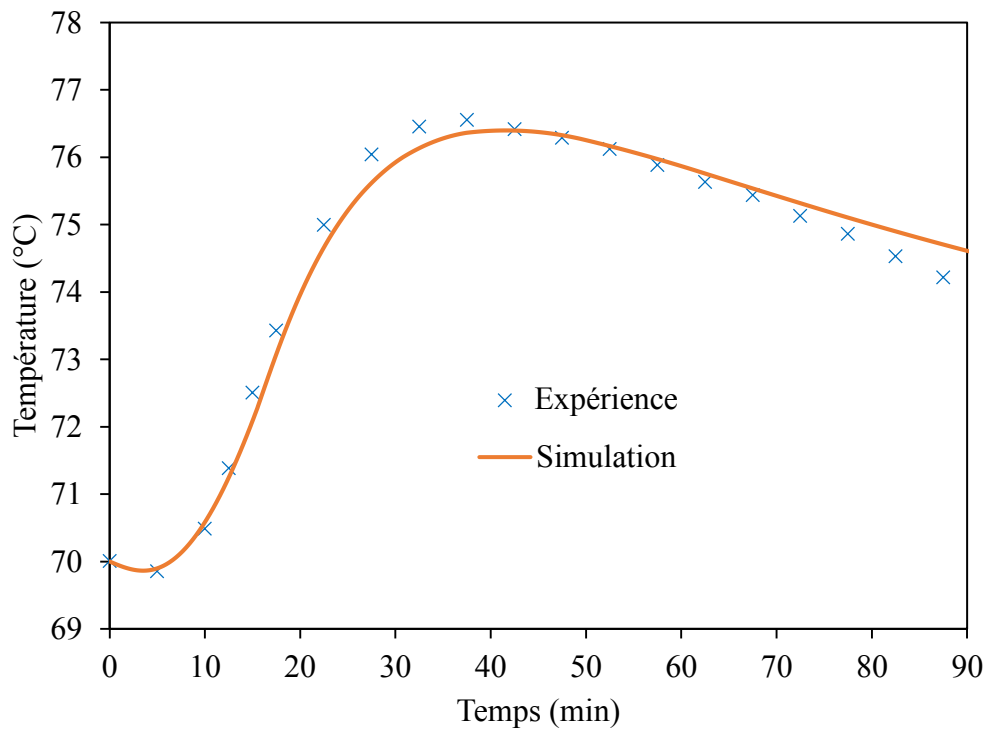


Figure II.16. Profil de la température T_r obtenue par simulation et expérience de l'essai 4.

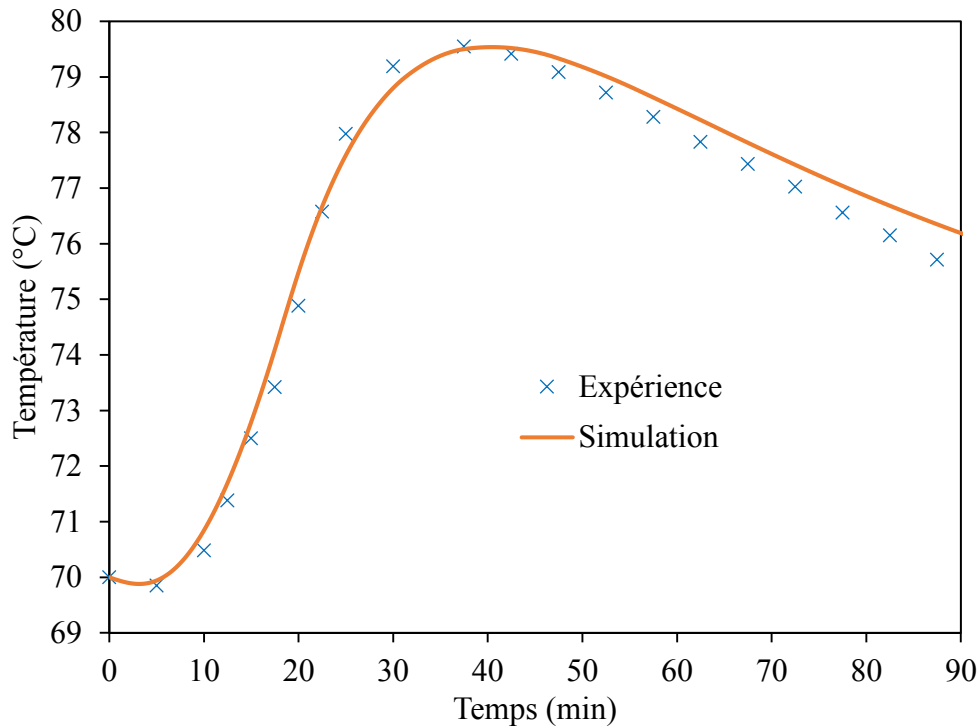


Figure II.17. Profil de la température T_r obtenue par simulation et expérience de l'essai 5.

L'analyse de ces deux figures montre une bonne représentation du comportement thermique expérimental de la réaction par le modèle numérique. Le modèle s'adapte correctement aux données expérimentales entre la température initiale et la température maximale de la réaction.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, le modèle cinétique et thermique de la synthèse de l'acide peroxyformique sous un mode isoperibolique a été proposé. Le modèle qui présente les deux voies de décomposition de PFA a été complété par une modélisation de la décomposition de HP.

Le modèle de la décomposition de HP tient compte de sa décomposition en absence et en présence du catalyseur CuSO_4 (II). Les paramètres cinétiques et thermodynamiques estimés sous ARSST, ont permis d'aboutir à un modèle cinétique qui représente précisément la température de la réaction avec un coefficient de détermination supérieur à 95%. Le modèle global de la synthèse de l'acide peroxyformique est validé expérimentalement avec le réacteur RC1. Les résultats montrent une bonne estimation du comportement thermique expérimental de la réaction par le modèle numérique notamment dans la phase d'élévation de la température de la réaction. Le modèle sera utilisé à la fois comme un émulateur du système et comme un modèle de référence pour développer une méthode de détection et de diagnostic des défauts dans le réacteur pilote RC1.

Chapitre III

Détection des défauts

I. Introduction	93
II. Etat de l'art	94
III. Les défauts	96
III.1. Définitions	96
III.2. La présentation des défauts	97
III.2.1. Les défauts de concentration initiale des réactifs	98
III.2.2. Le défaut de présence d'impuretés dans le mélange réactionnel	101
III.2.3. Le défaut d'augmentation de la température du fluide caloporteur	102
III.2.4. Les défauts liés au coefficient d'échange thermique global	102
IV. Prétraitement des données	105
IV.1. Présentation de la méthode de détection	105
IV.2. Capteur de température	106
IV.3. Réduction de bruit	107
IV.3.1. Filtre de Kalman	107
IV.3.2. Marge de tolérance M_T et paramètre de mémoire n	110
V. Méthode de détection	114
V.1. Principe	114
V.1.1. Modes sauf, dangereux et critique	114
V.1.2. Fonctions de décision	115
V.2. Calcul des seuils de détection	116
VI. Validation expérimentale et numérique de la méthode de détection	118
VI.1. Dans le cas d'un réacteur discontinu	118
VI.1.1. Simulation numérique	118
VI.1.2. Validation expérimentale	121
VI.2. Dans le cas d'un réacteur semi-continu	123
VI.2.1. Simulation numérique	123
VI.2.2. Validation expérimentale	126
VII. Conclusion	128

I. Introduction

Depuis les dernières décennies, une exigence croissante de fiabilité et de sécurité des procédés chimiques a été observée. Cette exigence résulte du développement important des industries chimiques rendant les systèmes de contrôle de plus en plus complexes, et du nombre croissant d'événements accidentels chimiques entraînant de graves conséquences pour l'homme, l'environnement et l'économie. Dans de nombreux secteurs de l'industrie chimique, en particulier dans les industries de la chimie fine, la plupart des réactions synthétiques sont exothermiques. Le problème majeur de ces réactions est la perte de contrôle de la température en cas de dysfonctionnement. Dans cette situation, un emballement thermique peut se produire (Westerterp et Molga, 2006). Selon notre étude (Dakkoune et al., 2018a), 25% des événements accidentels chimiques en France sont dus à des emballements thermiques. Balasubramanian et Louvar (2002) a également prouvé que 26% des événements accidentels chimiques au États-Unis sont dus au même phénomène.

Dans ce contexte, le maintien de conditions de fonctionnement sûres pour les réacteurs chimiques est une nécessité primordiale. À partir du début des années 1990, l'effort de recherche s'est intensifié pour se concentrer sur les approches de surveillance (Miljković, 2011). L'objectif était d'assurer et de maintenir un niveau de sécurité fiable dans les réacteurs chimiques, de minimiser les risques d'emballements thermiques et de prévenir la progression anormale des défauts. Le but de la surveillance est d'alerter et d'informer l'utilisateur de l'apparition de défauts afin qu'il puisse réagir le plus rapidement possible. Le suivi est divisé en deux fonctions complémentaires :

- Détection de défaut qui génère des alarmes afin de signaler l'apparition des défauts.
- Diagnostic de défaut identifiant la nature du défaut détecté. Cette fonction inclut la localisation du défaut qui identifie le défaut le plus probable parmi un ensemble de défauts candidats.

La détection des défauts peut être effectuée avec différentes méthodes ayant certaines caractéristiques communes. La détection est effectuée en comparant les signaux de sortie du système dans des conditions normales et anormales afin de générer des résidus. L'évaluation de ces résidus est effectuée à l'aide de seuils et de fonctions de décision (Frank et Ding, 1997).

Dans ce chapitre, une méthode de détection de défauts a été développée pour les réactions exothermiques susceptibles de provoquer des emballements thermiques dus à certains défauts résultant principalement d'erreurs de l'opérateur (Dakkoune et al., 2018a ; Dakkoune et al.,

2019; Saada et al., 2015). Six classes de défauts ont été considérées dans l'application proposée. La méthode de détection utilise un double seuil dynamique. La méthode proposée a été appliquée avec succès à la synthèse d'acide peroxyformique dans le réacteur RC1 en fonctionnement discontinu et semi-continu.

II. Etat de l'art

La détection des défauts peut être réalisée par différentes méthodes, mais le principe reste souvent le même. La détection s'effectue à travers une comparaison des signaux de sortie du système dans les conditions normales et défectueuses, afin de générer des résidus. Une fonction de décision compare les résidus calculés à des seuils préétablis (Frank and Ding, 1997).

Dans la littérature, plusieurs travaux de recherche ont proposé des méthodes de détection des défauts dans les réacteurs chimiques. Selon Miljković (2011), ces méthodes peuvent être dévisées en trois classes : les méthodes qui reposent sur des données historiques du réacteur, les méthodes qui nécessitent un modèle de référence du réacteur et les méthodes qui s'appuient sur la connaissance.

* Les méthodes basées sur les données historiques :

Parfois le développement d'un modèle pour un système chimique est une tâche difficile en raison des connaissances insuffisantes du système réactionnel. Dans ce cas-là, la détection de défaut peut s'effectuer par l'exploitation directe des données historiques expérimentales sur le réacteur. L'analyse en composante principale (ACP) et les réseaux de neurones artificiels (RNA) sont les approches les plus utilisées pour effectuer une détection à base des données historiques du système.

L'analyse en composante principale (ACP)

Dans l'ACP une transformation des variables corrélées du système linéaire est effectuée pour aboutir à des nouvelles variables non corrélées appelées composantes principales. La présence d'un défaut dans le réacteur affecte l'une des variables et provoque un changement dans les corrélations entre les variables (Alcala et al., 2012; Lee et al., 2004; Miljković, 2011). Dans le cas des systèmes non linéaires, le cas de la plupart des réactions chimiques, une extension de la méthode, appelée PCA à noyau, (KPCA) est utilisée (Fezai et al., 2018; Harkat et al., 2019; Jia et al., 2000).

Réseau de neurones artificiels (RNA)

Un réseau de neurones peut être considéré comme une unité de traitement qui reçoit des données en entrée et produit une sortie en fonction des entrées et des poids des connexions. L'utilisation de RNA s'effectue en deux étapes : la première étape est l'apprentissage qui peut être supervisé lorsqu'il utilise les données d'entrée et de sortie du système, ou non supervisé lorsqu'il s'appuie uniquement sur les données d'entrée. La deuxième étape est la validation du réseau établi à l'aide de nouvelles données. Dans le cas de la détection des défauts, le réseau est enrichi d'abord avec des données dans les cas normal et défectueux (Othman et al., 2012; Zhao, 2018). Les RNA se caractérisent par leur capacité d'apprentissage et la possibilité de résoudre des problèmes non linéaires.

D'autres méthodes comme la vérification de limite (Limit checking), la vérification des tendances (trend checking), l'analyse de spectre (Spectrum analysis) et les modèles paramétriques (parametric models) peuvent aussi être utilisées pour effectuer une détection des défauts (Miljković, 2011).

* Les méthodes basées sur un modèle de référence :

La présence d'un modèle de la réaction précis permet de réaliser une détection des défauts en comparant les résultats réels du système surveillé avec les résultats obtenus à partir du modèle mathématique du système. L'espace de parité, les observateurs d'état, l'estimation de paramètres sont les approches les plus utilisées pour réaliser la détection à base d'un modèle de système.

Espace de parité

L'espace de parité compare le comportement du processus réel à un modèle décrivant un comportement nominal. La méthode cherche à vérifier la cohérence des équations mathématiques du système en utilisant les mesures réelles (Frank, 1990). Les outils de projections matricielles permettent de générer un résidu de moyenne nulle dans le cas normal et de moyenne non nulle dans le cas d'une anomalie (Gertler, 1997; Kabbaj et al., 2009).

Observateur d'état

Un observateur d'état permet de reconstruire l'état du système lorsqu'il n'est pas mesurable, il s'effectue à partir d'un modèle du système et des mesures d'entrée et de sortie. La reconstruction de l'état du système permet d'effectuer une détection par le résidu déterminé à partir de l'écart entre les sorties mesurées et leurs estimations (Frank, 1990; Pierri et al., 2008).

Estimation paramétrique

L'estimation des paramètres inconnus du système permet de générer un résidu qui tiendra compte de l'écart entre les paramètres estimés et les paramètres connus du système. Le résidu calculé permet de réaliser une détection de défaut. (Fadda et al., 2019; Kabbaj et al., 2009; Isermann, 1996).

* Les méthodes basées sur la connaissance :

Ces méthodes regroupent les approches qualitatives basées sur la connaissance. Elles sont utilisées dans le cas où le modèle du système est indisponible ou bien difficile à obtenir. Parmi les méthodes les plus connues, on peut citer les systèmes experts et la logique floue.

Systèmes experts

Les systèmes experts s'appuient sur des expériences passées. Ils permettent de prendre la meilleure prise de décision possible à partir d'une base de connaissance déjà obtenue grâce à l'expérience de spécialistes du domaine (Cilliers, 2013; Di Maio et al., 2018; Rich et al., 1989).

Logique floue

La logique floue (Fuzzy logic) est un outil qui permet d'intégrer les connaissances acquises dans des algorithmes afin de déterminer une meilleure décision (Ammiche et al., 2018; Ballesteros-Moncada et al., 2015; Kohcielny, 1999).

La combinaison des méthodes permet d'aboutir à de nouvelles méthodes hybrides qui peuvent améliorer le système de détection et surmonter les limites de chaque méthode individuelle.

III. Les défauts

III.1. Définitions

Dans le domaine de la détection des défauts, plusieurs terminologies sont employées. Par souci de clarté, nous précisons ci-dessous quelques termes relatifs à la détection des défauts selon les définitions fournies par Isermann (2006).

Bruit	Une entrée inconnue (et incontrôlée) agissant sur un système.
Défaut	Une déviation non autorisée d'au moins une propriété caractéristique du système par rapport à la condition standard acceptable habituelle.

Défaillance (panne)	Une interruption permanente de la capacité d'un système à exécuter une fonction requise dans des conditions de fonctionnement spécifiées.
Détection de défaut	La détermination de l'occurrence de défauts dans un système et leurs dates d'apparition.
Dysfonctionnement	Une irrégularité dans l'accomplissement de la fonction souhaitée du système.
Erreur	Une mesure de la différence entre la valeur calculée d'une variable et sa valeur réelle.
Perturbation	Une entrée agissant sur un système qui provoque un état temporaire différent de l'état d'équilibre.
Résidu	Un indicateur de défaut, basé sur les écarts entre les mesures et les calculs basés sur une équation du modèle.
Symptôme	Un changement d'une quantité observable du comportement normal.
Surveillance	Une tâche en temps réel qui consiste à indiquer les anomalies du comportement.
Fonctionnement normal	Un système est en fonctionnement normal lorsque ses variables d'état demeurent au voisinage de leurs valeurs nominales. Dans le cas contraire, le système est en <i>fonctionnement anormal</i> .

Une méthode de détection des défauts doit répondre à certaines exigences :

Détection précoce	La capacité d'une méthode de détection à déterminer les défauts présents dans un système d'une manière rapide.
Robustesse	La propriété d'une méthode de détection à résister aux incertitudes liées aux bruit de mesure, aux perturbations du système et aux incertitudes de modélisation. La robustesse augmente la fiabilité et l'efficacité du système de détection.

III.2. La présentation des défauts

Les défauts peuvent affecter les conditions de fonctionnement normales de la réaction. Les scénarios de dysfonctionnement sélectionnés sont basés sur les erreurs d'opérateur selon les résultats trouvés dans le premier chapitre de ce travail (Dakkoune et al., 2018a; Saada et al., 2015). Ces erreurs sont une cause majeure des incidents industriels chimiques, qui peut conduire à des scénarios d'emballement thermique. Les erreurs de l'opérateur peuvent conduire à plusieurs défauts. Dans ce travail, six types de défauts fréquents ont été choisis pour un réacteur discontinu. Ils sont divisés en deux classes (Tableau III.1) :

- Les défauts de classe 0 sont des défauts qui sont liées à la concentration initiale du réactif et à la présence éventuelle d'impuretés. Ils se produisent seulement au moment initial.
- Les défauts de classe 1 sont des défauts qui peuvent survenir à tout moment car ils sont liés au système de contrôle.

Tableau III.1. Description des défauts considérés.

Classe du défaut	Défaut	Symbole	Description
0	F1	δFA	Erreurs dans la concentration initiale d'acide formique.
	F2	δHP	Erreurs dans la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène.
	F3	δCu	Présence d'impuretés dans le réacteur (métaux tels que le sulfate de cuivre (II)).
1	F4	δT_j	Augmentation de la température du fluide caloporteur.
	F5	δN_{tr}	Diminution de la vitesse d'agitation.
	F6	δQ_m	Diminution du débit de fluide caloporteur.

III.2.1. Les défauts de concentration initiale des réactifs

Les défauts F1 et F2 représentent une augmentation des concentrations initiales des réactifs (acide formique et peroxyde d'hydrogène). Ces défauts peuvent être générés en raison d'erreurs commises par l'opérateur lors de la phase de préparation des réactifs. La présence de ces deux

défauts dans le système réactionnel a des effets néfastes sur le comportement thermique du réacteur. Un suivi en ligne de la variation des concentrations des réactifs est une tâche difficile à réaliser industriellement. Un suivi de la température de la réaction est effectué à la place : une augmentation des concentrations initiales des réactifs engendre une augmentation de la vitesse des réactions. Le bilan thermique exprimé en fonction de la puissance thermique dégagée par la réaction $q_r = \sum R_{r,y} \cdot \Delta H_{r,y} \cdot V_r$ va conduire à une élévation de la température maximale de la réaction selon l'Éq. (III.1).

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{1}{\sum m_r C_{p_r}} (UA_a (T_j - T_r) - q_r - q_{loss}) \quad (\text{III.1})$$

Les Figures III.1 et III.2 représentent le modèle expérimental et numérique concernant la variation de la température de la réaction pour les défauts δFA et δHP après l'application du filtre de Kalman pour les données expérimentales. Un mode de fonctionnement est considéré anormal si la réaction atteint la température de décomposition de H_2O_2 . Le Tableau III.2 représente les conditions de fonctionnement normal de la réaction (mode normal dans les Figures III.1 à III.6), la valeur du paramètre varié est mentionnée dans le titre de chaque figure.

Tableau III.2. Conditions de fonctionnement normales de la réaction.

Paramètre	$[HCOOH]$ (mol.L ⁻¹)	$[H_2O_2]$ (mol.L ⁻¹)	T_{r_0} (°C)	T_j (°C)	N_{tr} (tr.min ⁻¹)	Q_m (kg.s ⁻¹)
Valeur	2,5	2,8	70	70	400	1,33

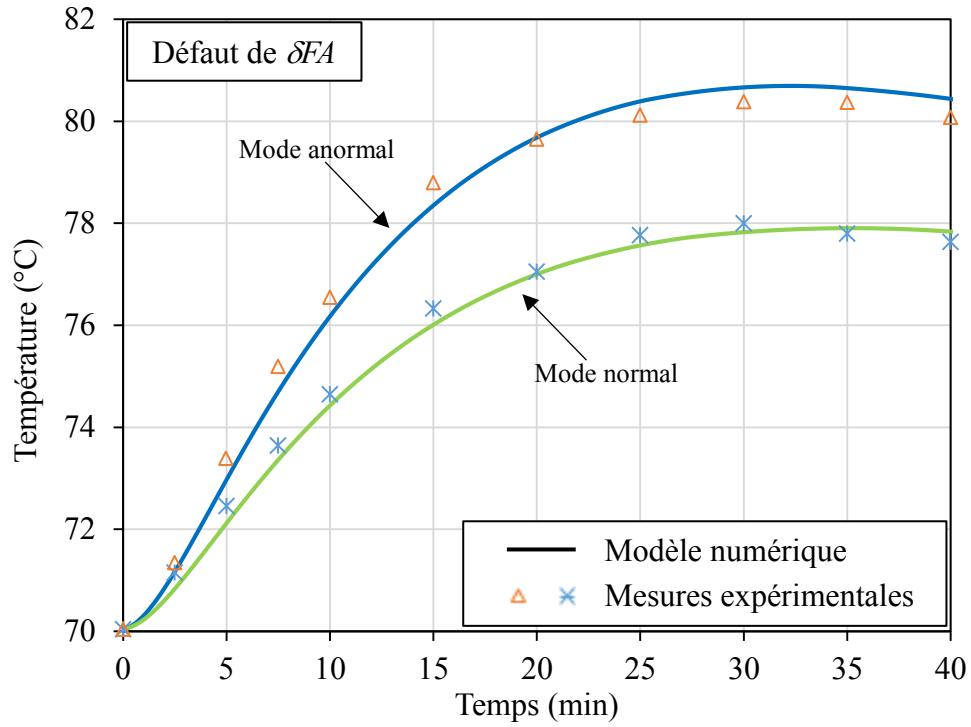


Figure III.1. Profil de la température T_r en présence d'un défaut de type δFA sous les conditions anormales : $[HCOOH] = 3,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

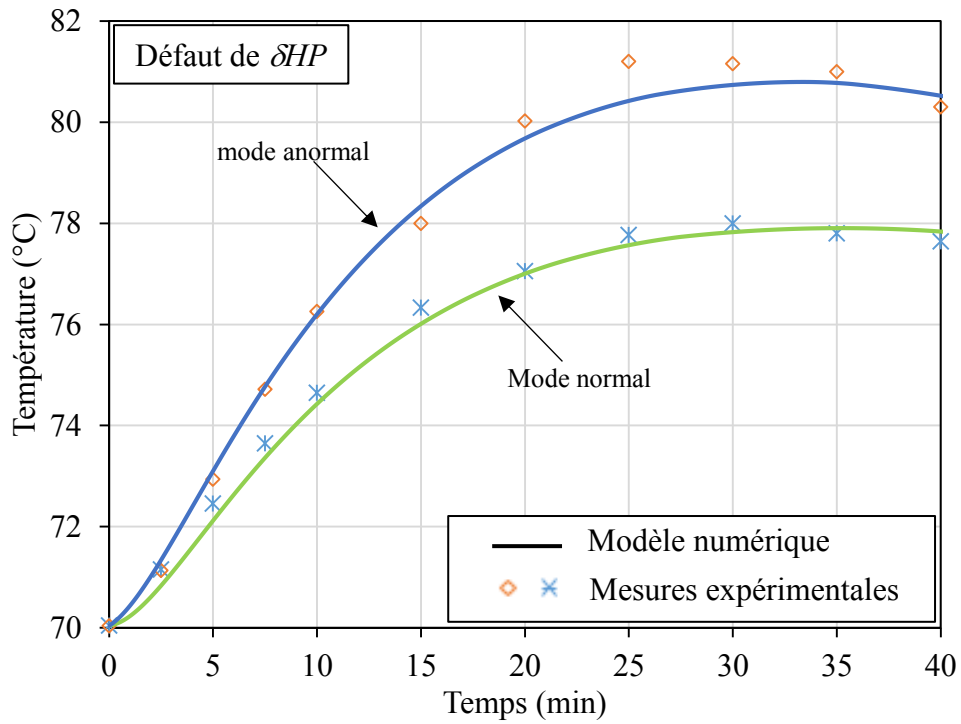


Figure III.2. Profil de la température T_r en présence d'un défaut de type δHP sous les conditions anormales : $[H_2O_2] = 3,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

III.2.2. Le défaut de présence d'impuretés dans le mélange réactionnel

Le défaut F3 peut apparaître en cas de présence d'impuretés en petites quantités (sulfate de cuivre par exemple) en raison d'un nettoyage insuffisant du réacteur par l'opérateur lors de la réutilisation du réacteur après une autre réaction. La présence du sulfate de cuivre (même en ppm) dans le mélange réactionnel peut accélérer la cinétique de la décomposition de H_2O_2 dans les plages de températures basses. En conséquence, l'équation cinétique de la décomposition de HP catalysée par les ions Cu^{2+} (Éq. (III.2)) est prise en considération dans l'expression de q_r . Le bilan thermique qui est exprimé en fonction de q_r va provoquer à son tour une élévation de la température maximale atteinte, selon l'Éq. (III.2).

$$R_{cat} = 2.k_{cat_A} [Cu^{2+}] [H_2O_2]^2 + 2.k_{cat_B} [Cu^{2+}]^{1/2} [H_2O_2] \quad (III.2)$$

La Figure III.3 représente le modèle expérimental et numérique de la variation de la température de la réaction dans le cas d'un défaut δCu . Le filtre de Kalman a été appliqué pour les données expérimentales.

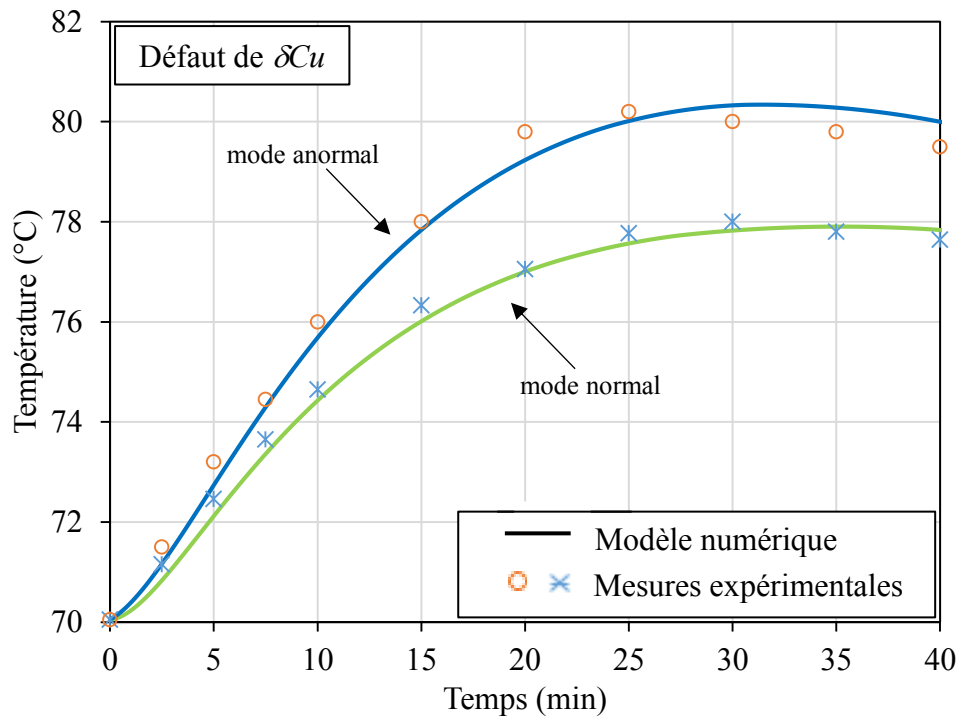


Figure III.3. Profil de la température T_r en présence d'un défaut de type δCu sous les conditions anormales : $[CuSO_4] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

III.2.3. Le défaut d'augmentation de la température du fluide caloporteur

Le défaut F4 concerne l'augmentation de la température du fluide caloporteur qui peut être due au non-respect des consignes ou à un manque d'attention de l'opérateur. Ce défaut agit sur la chaleur échangée à travers la paroi du réacteur $q_{ech} = UA.(T_j - T_r)$. Par la suite, Le terme concernant l'échange thermique q_{ech} va diminuer (Éq. (III.3)).

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{1}{\sum m_r C_{pr}} (q_{ech} - \sum R_{r,y} \cdot \Delta H_{r,y} \cdot V_r - q_{loss}) \quad (III.3)$$

La Figure III.4 représente le modèle expérimental et numérique de la variation de la température de la réaction dans le cas d'un défaut δT_j apparaît après 5 min du début de la réaction, les courbes expérimentales ont été filtrées avec un filtre de Kalman.

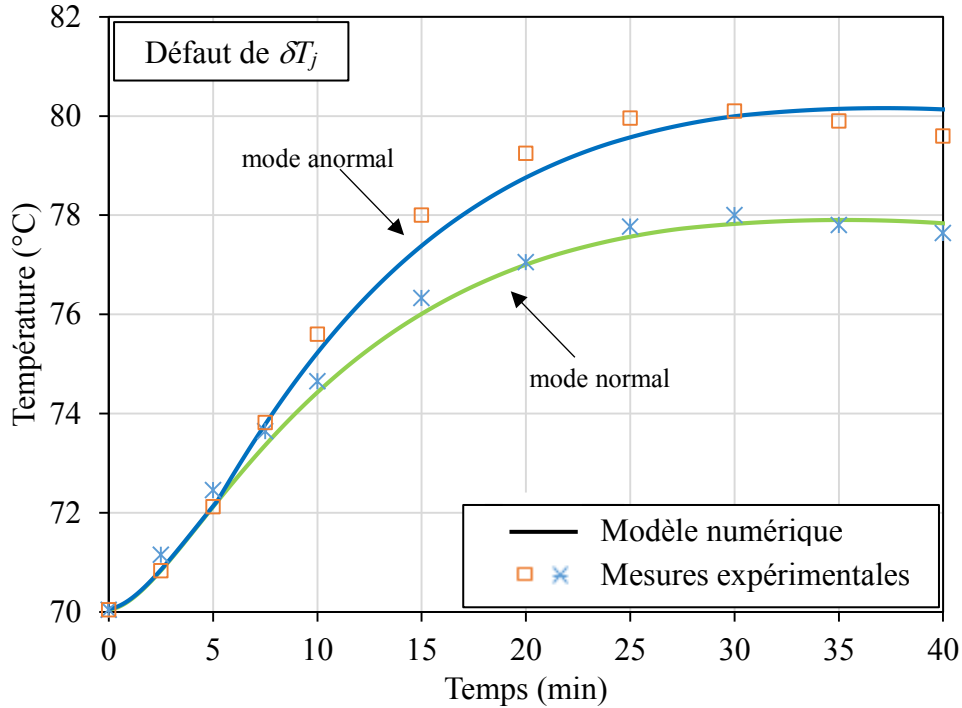


Figure III.4. Profil de la température T_r en présence d'un défaut de type δT_j sous les conditions anormales : $T_j = 72$ °C.

III.2.4. Les défauts liés au coefficient d'échange thermique global

Les défauts F5 et F6 peuvent se produire en cas de modification importante du coefficient d'échange thermique global U due à une diminution de la vitesse d'agitation δN_{tr} ou du débit du fluide caloporteur δQ_m . Le coefficient d'échange global U peut être écrit sous la combinaison

de trois coefficients de transfert de chaleur exprimés dans l'Éq. (III.4). (voir l'Annexe II, partie C, pour plus de détail sur le calcul théorique de U).

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{\text{int}}} + \frac{1}{h_{\text{par}}} + \frac{1}{h_{\text{ext}}} \quad (\text{III.4})$$

Le coefficient de transfert de chaleur dans le mélange réactionnel dépend de plusieurs paramètres, y compris le nombre de tours de l'agitateur N_{tr} par minute. Ce coefficient est exprimé selon l'Éq. (III.5).

$$h_{\text{int}} = \frac{\lambda_{\text{int}}}{D} \left[0.32 \left(\frac{C_{P_{\text{int}}} \mu_{\text{int}}}{\lambda_{\text{int}}} \right)^{0.25} \left(\frac{\rho N_{tr} D_A^2}{\mu_{\text{int}}} \right)^{0.67} \left(\frac{\mu_w}{\mu_{\text{int}}} \right)^{-0.14} \right] \quad (\text{III.5})$$

avec

h_{int} : Coefficient de transfert thermique coté x avec $x \in \{\text{int}, \text{ext}, \text{par}\}$ ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$).

λ_x : Conductivité thermique coté x ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

D : Diamètre intérieur du réacteur (m).

C_{P_x} : Chaleur spécifique coté x (J.kg.K^{-1}).

μ_x : Viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

N_{tr} : Vitesse de rotation de l'agitateur (s^{-1}).

D_A : Diamètre caractéristique du mobile (m).

ρ : Masse volumique du fluide (kg.m^{-3}).

μ_w : viscosités dynamiques à la température de la paroi T_w (Pa.s).

Le coefficient de transfert de chaleur à l'intérieur du fluide caloporteur dépend de plusieurs paramètres, y compris le débit de fluide caloporteur Q_m selon l'Éq. (III.6).

$$h_{\text{ext}} = \frac{\lambda_{\text{ext}}}{D_e} \left[0.027 \left(\frac{C_{P_{\text{ext}}} \mu_{\text{ext}}}{\lambda_{\text{ext}}} \right)^{0.33} \left(\frac{Q_m D_e}{\mu_{\text{ext}} S_p} \right)^{0.8} \left(\frac{\mu_w}{\mu_{\text{ext}}} \right)^{0.14} \left(1 + \frac{3.5 D_e}{D_i + 0.5 D_e} \right) \right] \quad (\text{III.6})$$

avec

D_e : Diamètre hydraulique équivalent (m).

Q_m : Débit massique du fluide caloporteur (kg.s^{-1}).

S_p : Section de passage (m^2).

D_i : Diamètre de la paroi interne de la double enveloppe.

Le coefficient de transfert thermique à travers la paroi est proportionnel à la conductivité thermique du matériau constituant cette paroi, il est défini par la conductivité thermique de la paroi sur l'épaisseur de la paroi selon l'Éq. (III.7) :

$$h_p = \frac{\lambda_{par}}{e} \quad (III.7)$$

La présence de ces défauts agit directement sur la quantité de chaleur échangée avec l'enceinte du réacteur $q_{ech} = UA_a(T_j - T_r)$, et par conséquent sur le bilan thermique de la réaction globale exprimé selon l'Éq. (III.3). Il faut noter que le changement de la vitesse d'agitation n'influence pas la surface d'échange en raison de chicanes présentes dans le réacteur.

Les Figures III.5 et III.6 représentent le modèle expérimental et numérique de la variation de la température de la réaction dans le cas où les défauts δN_{tr} et δQ_m apparaissent après 3 min, les courbes expérimentales ont été filtrées avec un filtre de Kalman. En raison du système de sécurité du réacteur RC1, le défaut F6 correspondant à la variation du débit de fluide caloporteur Q_m n'a pu être réalisé expérimentalement.

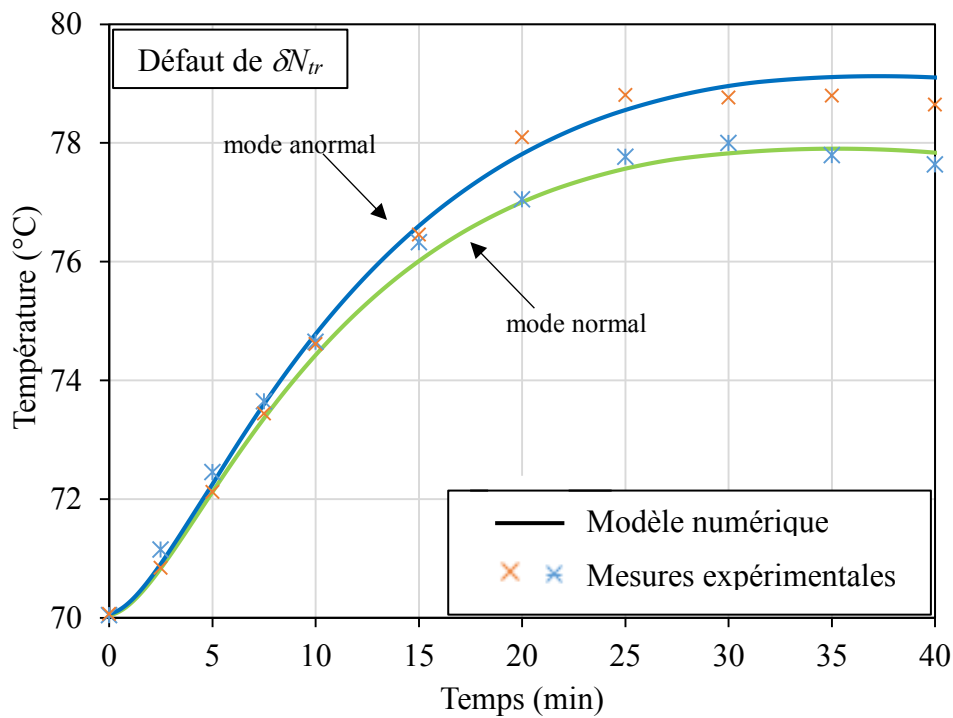


Figure III.5. Profil de la température T_r en présence d'un défaut de type δN_{tr} sous les conditions anormales : $N_{tr} = 200 \text{ tr.min}^{-1}$.

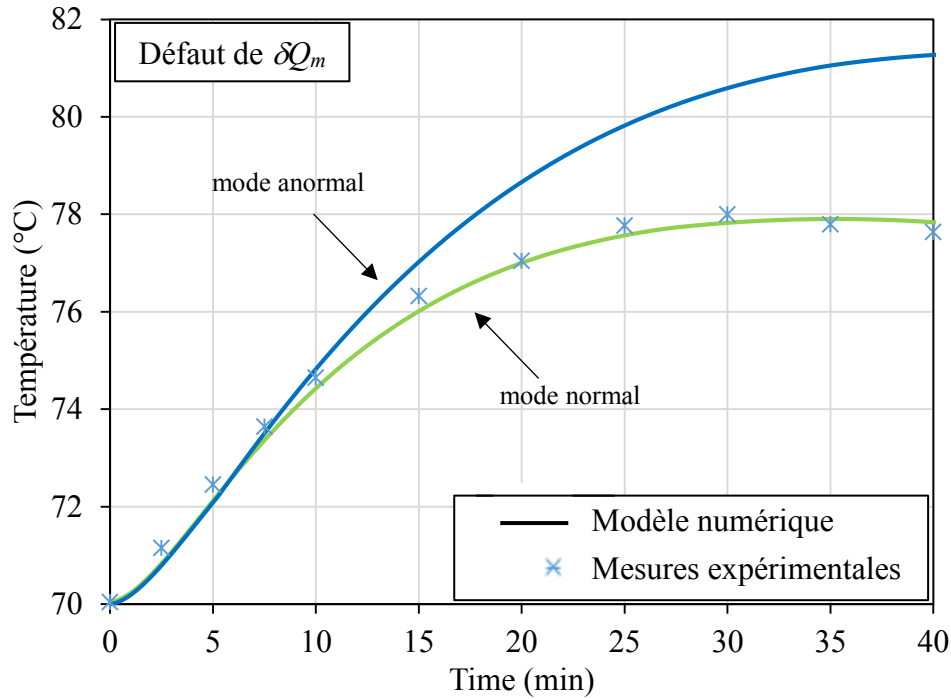


Figure III.6. Profil de la température T_r en présence d'un défaut de type δQ_m sous les conditions anormales : $Q_m = 0,8 \text{ kg.s}^{-1}$.

L'analyse des courbes des Figures III.1 à III.4 montre que l'impact des défauts δFA , δHP , δCu et δTj sur le profil de la température apparaît dès l'ajout du défaut : cela permettra de réaliser une détection précoce. En revanche, les deux courbes des Figures III.5 et III.6 montrent que le profil de la température normal et le profil de la température anormal reste très proche après l'apparition du défaut de type δN_{tr} et δQ_m : cela peut être expliqué par l'impact lent du coefficient d'échange global sur la température de la réaction. En plus, le défaut δN_{tr} agit faiblement sur le coefficient d'échange global par rapport au défaut δQ_m .

IV. Prétraitement des données

IV.1. Présentation de la méthode de détection

Notre méthode de détection et de diagnostic des défauts repose sur l'acquisition en ligne des mesures de température de la réaction, suivie d'une détection par comparaison à des températures seuil, puis de la localisation du défaut détecté. La Figure III.7 montre les étapes de la détection des défauts.

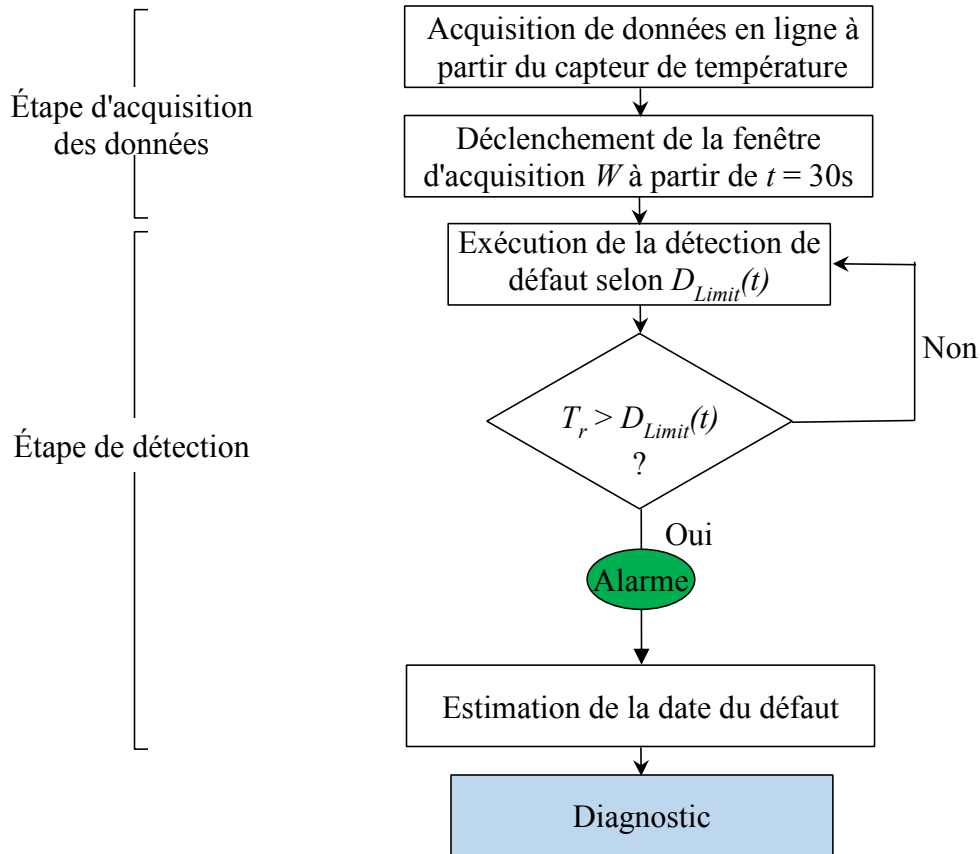


Figure III.7. Représentation schématique de la méthode de détection des défauts.

IV.2. Capteur de température

La variation de la température maximale dans une réaction exothermique est un paramètre clé dans la sécurité des réacteurs chimiques (Chetouani et al., 2003 ; Vernières-Hassimi et al., 2015). En effet, la température maximale de la réaction est modifiée en cas de défauts de fonctionnement. Le suivi de ce paramètre peut éviter l'apparition des réactions secondaires. Ces réactions secondaires sont indésirables et peuvent conduire à un emballement thermique ainsi qu'à la dégradation du rendement du produit final (Vernières-Hassimi et al., 2012). C'est pour cette raison que la température de la réaction T_r est mesurée entre le début de la réaction et le moment où la réaction atteint sa température maximale.

Le réacteur RC1 est équipé d'un capteur de température Pt100 qui mesure la température toutes les deux secondes avec une précision de 0,08 °C. Dans le capteur Pt100, la mesure est basée sur la variation de la résistance du platine sous l'influence de la température. Cette thermorésistante est la plus utilisée dans le domaine industriel, en raison de ses avantages tels que :

- Large plage de température de -200 °C à 850 °C.
- Meilleure stabilité du platine.
- Courbe caractéristique quasi linéaire produisant une réponse linéaire par rapport à d'autres capteurs.
- Haute précision.
- Haute sensibilité.

IV.3. Réduction de bruit

IV.3.1. Filtre de Kalman

Lors de l'acquisition de la température mesurée par le capteur, des bruits perturbent le signal et créent des incertitudes sur les résultats obtenus. Afin de compenser les variations dues au bruit, il est nécessaire d'utiliser un filtre. Le filtre de Kalman est le choix standard pour estimer les grandeurs physiques décrivant l'état des systèmes lorsque les mesures contiennent du bruit (Jazwinski, 1970). Ce filtre est appliqué pour les systèmes linéaires, en revanche le modèle cinétique et thermique de la réaction de perhydrolyse de l'acide formique est non linéaire. Une linéarisation de ce système a été réalisée en se basant sur les logarithmes népériens.

L'efficacité du filtre de Kalman a été prouvée dans de nombreuses applications industrielles (Gelb, 1974). Le filtre de Kalman est un estimateur récursif qui estime l'état actuel du système à partir d'une seule estimation de l'état précédent et des mesures actuelles (Chen et Chui, 1991).

Principe

Le système d'équations d'état linéaire intégré dans le filtre de Kalman comporte :

- L'équation d'état x_{k+1} qui présente l'évolution dynamique du système.
- L'équation de mesure y_k (ou de sortie) qui relie les variables du vecteur d'état aux mesures du capteur.

Considérons un système d'état linéaire décrit par l'Éq. (III.8) :

$$\begin{cases} x_{k+1} = Ax_k + Bu_k + w_k \\ y_k = Cx_k + v_k \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

avec :

x_k, x_{k+1} : Vecteur d'état du système à l'instant k et $k+1$.

- A : Matrice d'état qui représente la dynamique du système.
 B : Matrice d'entrée qui représente la distribution des entrées ou de la commande.
 C : Matrice d'observation du système.
 u_k : Vecteur des entrées ou des commandes connues
 w_k : Vecteur des signaux aléatoires inconnus perturbant l'équation d'état (bruit de système).
 y_k : Vecteur des mesures.
 v_k : Vecteur des signaux aléatoires qui perturbent les mesures (bruit de mesure).

Hypothèses

Pour appliquer le filtre de Kalman, il est nécessaire de réunir les trois hypothèses suivantes :

- Hypothèse 1 : le système est observable
- Hypothèse 2 : les signaux w_k et v_k sont des bruits blancs aléatoires avec une distribution gaussienne, centrée de moyenne nulle et indépendante des matrices de covariance du système Q_k et de mesure R_k selon l'Éq. (III.9):

$$\begin{aligned} P(w_k) &\approx N(0, Q_k) \\ P(v_k) &\approx N(0, R_k) \\ E[Q_k R_k] &= 0 \end{aligned} \tag{III.9}$$

où P est la matrice de covariance d'erreurs et $E[Q_k R_k]$ représente l'espérance mathématique de la variable aléatoire $Q_k R_k$.

- Hypothèse 3 : la matrice R_k est inversible

Algorithme de Kalman

Le filtre de Kalman dans le cas d'un système linéaire se calcule de manière itérative selon deux étapes : la prédiction de l'état et la correction de la prédiction en considérant l'estimation de l'état antérieure. La notation $\hat{x}_{k+1|k}$ désigne l'estimation de l'état avant correction tandis que la notation $\hat{x}_{k+1|k+1}$ désigne son estimation après correction. L'algorithme de Kalman est initialisé par l'estimation initiale $x_{0|0}$ à $k = 0$ et la matrice de covariance initiale $P_{0|0}$ à $k = 0$.

Étape de prédiction

L'étape de prédiction, prédit l'état du système $\hat{x}_{k+1|k}$ à partir de $\hat{x}_{k|k}$ selon l'Éq. (III.10). L'erreur d'estimation à l'instant k est caractérisée par la valeur $P_{k+1|k}$ de la matrice de covariance de selon l'Éq. (III.11).

Étape de correction

La correction de l'état prédit précédemment est effectuée en calculant le gain K_{k+1} selon l'Éq. (III.12), pour corriger l'estimation de l'état du système $\hat{x}_{k+1|k+1}$ selon l'Éq. (III.13) et la matrice de covariance associée $P_{k+1|k+1}$ calculée selon l'Éq. (III.14). La matrice de gain K_{k+1} est calculée.

Les différentes étapes de l'algorithme de Kalman sont schématisées dans la Figure III.8.

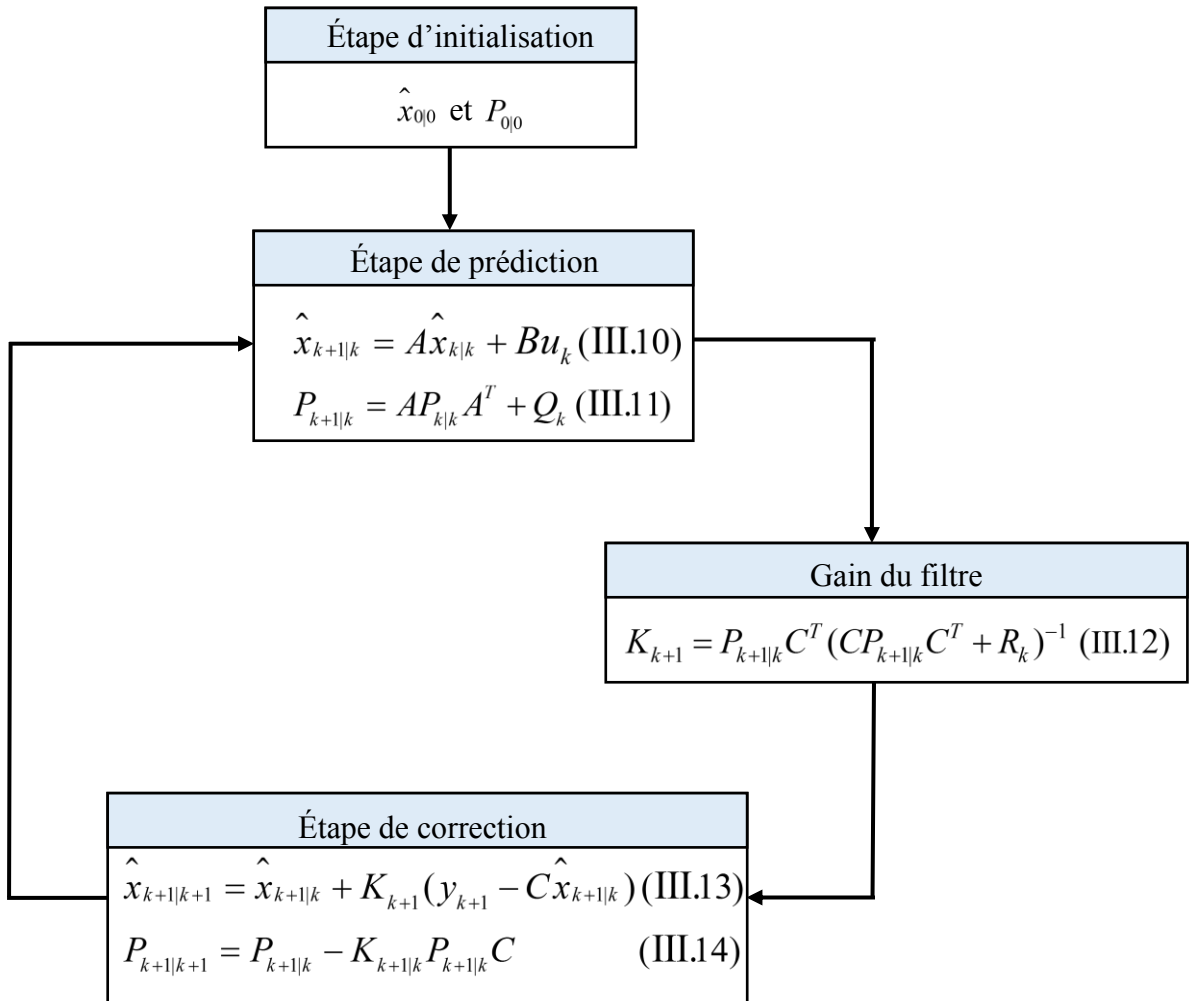


Figure III.8. Les différentes étapes de l'algorithme de Kalman.

IV.3.2. Marge de tolérance M_T et paramètre de mémoire n

Dans les premières minutes de la réaction, les comportements anormaux et normaux sont très proches. En raison du bruit résiduel, de fausses alarmes peuvent survenir pendant cette période. Pour surmonter ce problème, deux paramètres sont introduits :

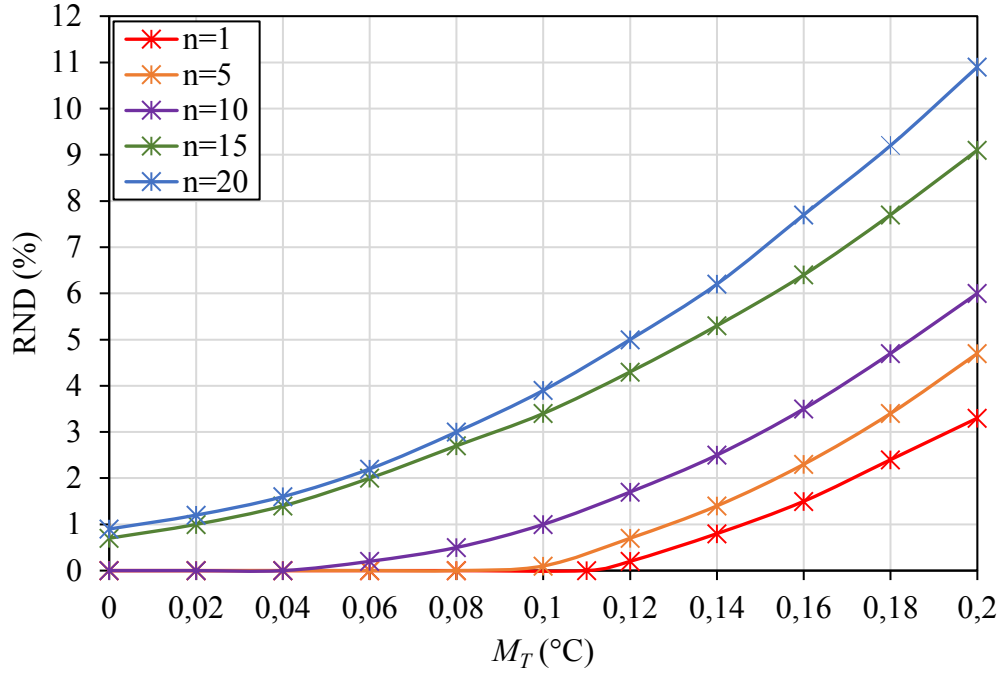
- La marge de tolérance M_T élimine les fausses alarmes au début de la réaction en ignorant toutes les variations suspectes d'amplitude inférieure à M_T .
- Le paramètre de mémoire n contribue également à éliminer certaines fausses alarmes. Une alarme n'est déclenchée que lorsque T_r dépasse le seuil de détection pour n acquisitions consécutives.

Dans le but de déterminer les valeurs optimales de M_T et n , nous avons réalisé une série de 100 simulations caractéristiques avec des conditions aléatoires en présence et en absence de défauts. Un bruit aléatoire uniformément distribué d'amplitude maximale de 0,1 °C a été ajouté afin de prendre en compte les erreurs de mesure. La température mesurée est filtrée à l'aide du filtre de Kalman. Il convient de noter que l'amplitude du bruit est cohérente avec les conditions expérimentales habituellement adoptées pour la réaction considérée.

En faisant varier la marge de tolérance M_T dans l'intervalle [0 °C : 0,2 °C] ainsi que le nombre de points de mesure consécutifs n dans l'intervalle [0 : 20], trois performances de de détection ont été calculées :

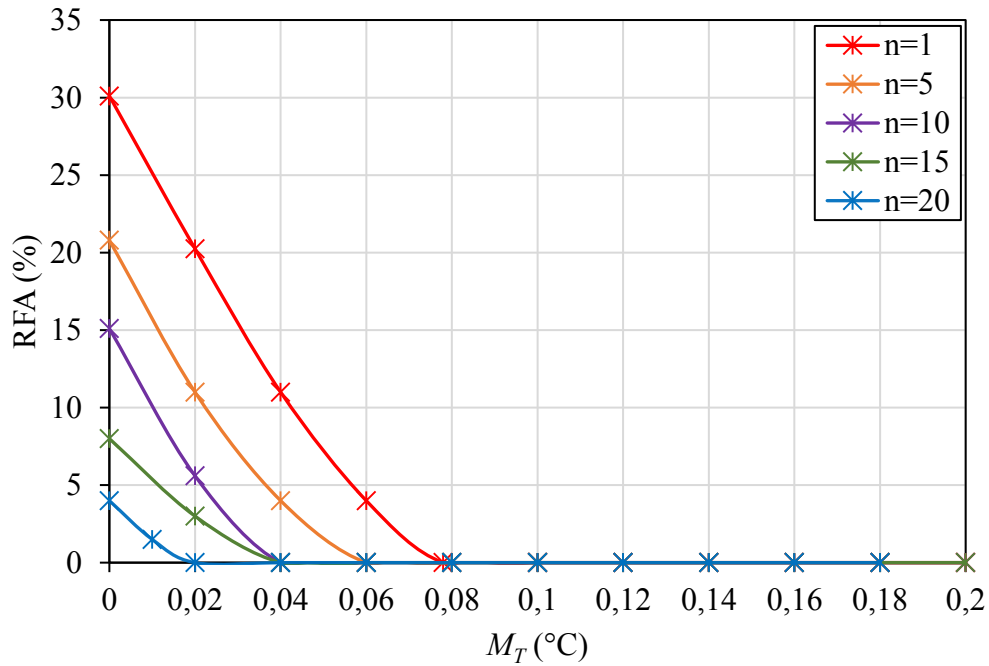
Le taux de non-détections (RND) est le rapport entre le nombre de défauts non détectés et le nombre de défauts subis par le système (Éq. (III.15)).

$$RND (\%) = \frac{\text{Nombre de défauts non détectés}}{\text{Nombre de défauts subis par le système}} \times 100 \quad (\text{III.15})$$


 Figure III.9. Influence des paramètres M_T et n sur RND.

Le taux de fausses alarmes (RFA) est le rapport entre le nombre de détections intempestives et le nombre d'alarmes (Éq. (III.16)).

$$RFA (\%) = \frac{\text{Nombre de détections intempestives}}{\text{Nombre d'alarmes}} \times 100 \quad (\text{III.16})$$


 Figure III.10. Influence des paramètres M_T et n sur RFA.

Le retard moyen à la détection (ADD) est la durée qui sépare l'apparition d'un défaut de l'émission de l'alarme. Ce paramètre donne une indication de la vitesse de détection.

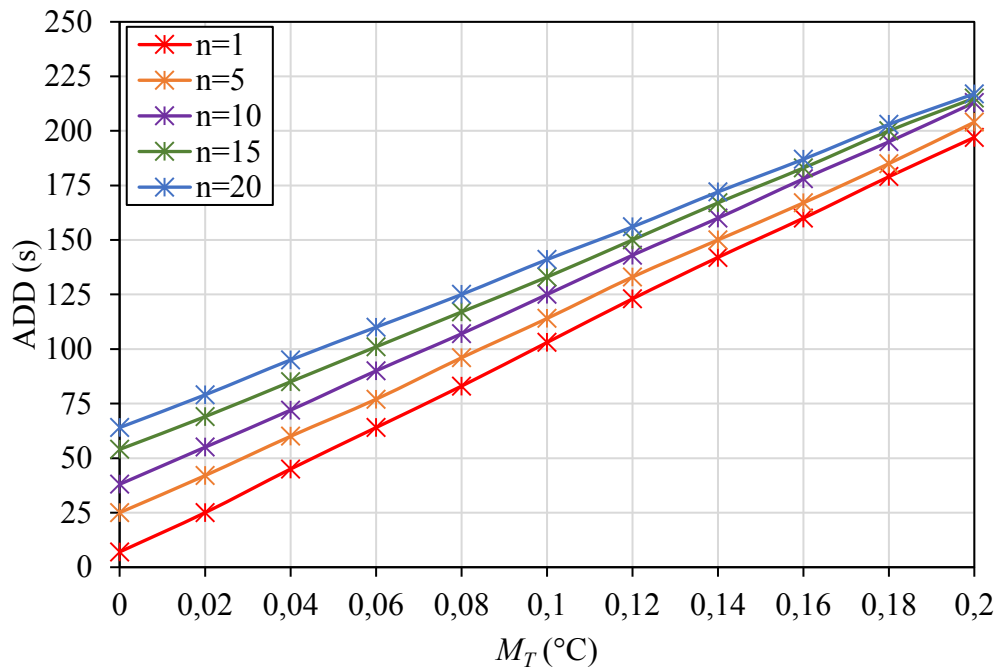


Figure III.11. Influence des paramètres M_T et n sur ADD.

Sur la base des résultats présentés (Figures III.9 à III.11), il est clair que les paramètres M_T et n ont une influence majeure sur les performances de détection (taux de non-détections (Figure III.9), taux de fausses alarmes (Figure III.10), et le retard à la détection (Figure III.11), comme indiqué dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Influence des indicateurs M_T et n sur le taux de fausses alarmes, le taux de non-détections et le retard à la détection

	RND	RFA	ADD
M_T augmente	↑	↓	↑
n augmente	↑	↓	↑

D'après le Tableau III.3 et les Figures III.7 à III.9, nous avons constaté que lorsque M_T augmente, RFA diminue progressivement alors que RND et ADD augmentent. La même remarque est observée pour n : lorsque ce paramètre augmente, RFA diminue, en revanche, RND et ADD augmentent.

L'augmentation de M_T augmente RND à cause des défauts non détectés au début de la réaction. En revanche, l'augmentation de RND due à l'augmentation de n provient du fait que nous négligeons les défauts lorsque la condition sur n n'est pas validée (Figure III.9).

L'augmentation de M_T diminue RFA parce que la différence entre la courbe qui représente le profil de la température et la courbe de détection devient significative. En revanche, la diminution de RFA due à l'augmentation de n , s'explique du fait que, au fur et à mesure que n augmente, la fiabilité de la décision augmente (Figure III.10).

L'augmentation de M_T augmente ADD parce que les défauts présentés dans les premières minutes de la réaction deviennent indétectables et par conséquent le délai de détection augmente. En revanche, l'augmentation de RND due à l'augmentation de n , peut être expliquée par l'augmentation du nombre n des points de mesure nécessaires pour prendre la décision (Figure III.11).

La Figure III.12 représente l'influence de plusieurs valeurs de M_T sur les trois paramètres de performance (RND, RFA et ADD) pour une valeur n égale à 10. Selon cette figure, il semble que $M_T = 0,1$ °C constitue le meilleur compromis pour réduire fortement le taux de fausses alarmes et le taux de non-détectés et conserver un délai de détection raisonnable (Dakkoune et al., 2018b).

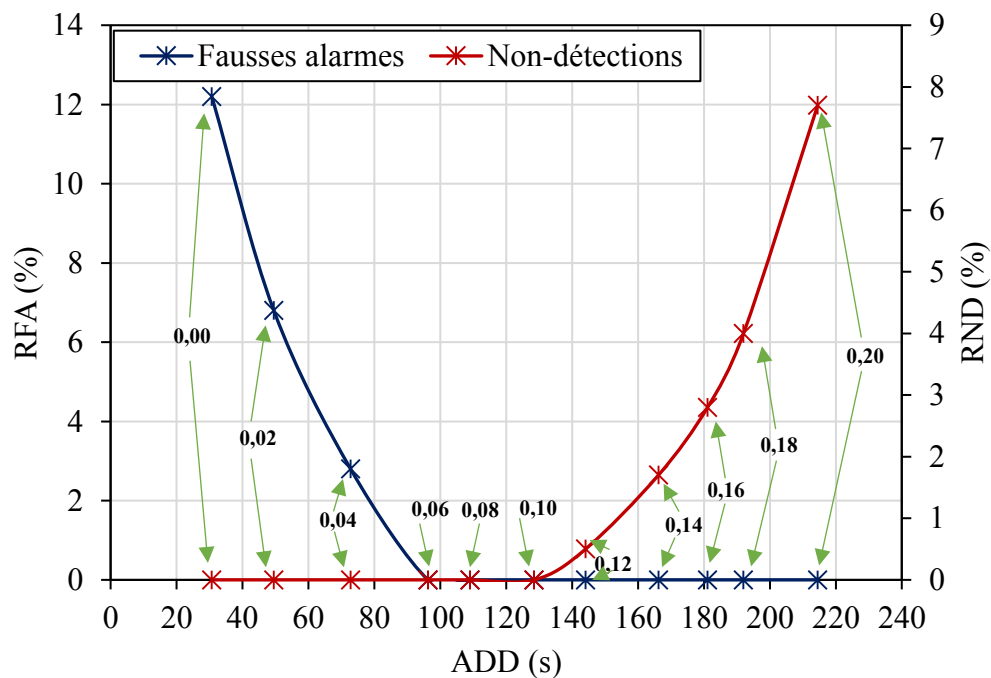


Figure III.12. Influence de M_T (mentionnée à côté de chaque point) sur RFA, RND et ADD pour $n = 10$.

V. Méthode de détection

V.1. Principe

V.1.1. Modes sauf, dangereux et critique

Pour réaliser la détection, le profil de la température sera divisé en plusieurs zones. Pour cette raison, deux seuils dynamiques, $D_{Limit}(t)$ et $S_{Limit}(t)$ seront utilisés (Figure III.13), de plus, un seuil statique S_{80} est utilisé pour l'arrêt d'urgence (Figure III.13). Trois zones peuvent être distinguées à l'aide de ces seuils et la détection est effectuée en comparant les mesures de température en ligne avec les seuils dynamiques $D_{Limit}(t)$ et $S_{Limit}(t)$. Afin de limiter l'influence du bruit, la température mesurée $T_r(t)$ est d'abord filtrée à l'aide d'un filtre de Kalman avec $f(T_r(t))$ désigne la température filtrée à l'instant t .

- **Zone verte** : la réaction est en mode sans échec lorsque $f(T_r(t))$ est inférieur au seuil dynamique $D_{Limit}(t)$. Les variations de température dans la zone verte sont supposées être dues à la réaction, aux bruits de mesure et aux perturbations acceptables.
- **Zone orange** : la réaction est dans un mode dangereux lorsque $f(T_r(t))$ est compris entre les deux seuils $D_{Limit}(t)$ et $S_{Limit}(t)$. Les variations de température sont supposées être dues à un défaut et une alarme est générée dès que $f(T_r(t))$ dépasse $D_{Limit}(t)$ pour n points de mesure successifs.
- **Zone rouge** : la réaction est dans un mode critique lorsque $f(T_r(t))$ se situe entre le seuil dynamique $S_{Limit}(t)$ et le seuil statique S_{80} . Une deuxième alarme est générée dès que $f(T_r(t))$ dépasse $S_{Limit}(t)$.

Enfin un arrêt d'urgence intervient si $f(T_r(t))$ dépasse le seuil statique S_{80} qui est fixé à 80 °C afin d'éviter une réaction d'emballement à cause de la décomposition thermique de HP. la décomposition de HP peut se produire à une température supérieure à 90 °C (Di Serio et al., 2017).

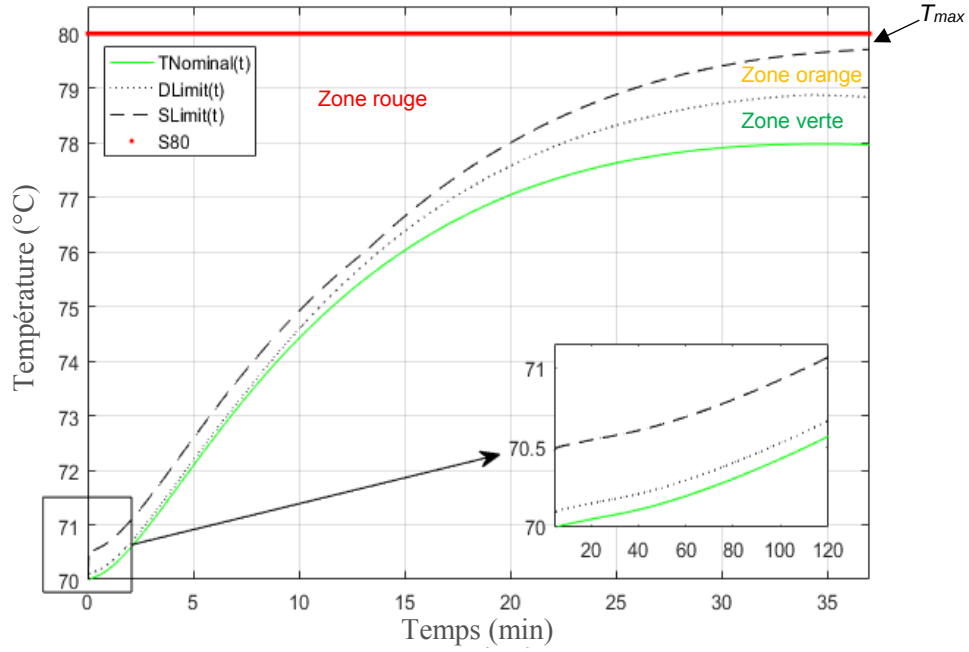


Figure III.13. Seuils $D_{Limit}(t)$, $S_{Limit}(t)$ et S_{80} comparés au profil de la température dans un mode normal $T_{Nominal}(t)$.

V.1.2. Fonctions de décision

En général, la détection est effectuée en comparant les mesures de température en ligne avec le seuil dynamique $D_{Limit}(t)$. Afin de limiter l'influence du bruit, la température mesurée est d'abord filtrée $f(T_r(t))$ à l'aide du filtre de Kalman. Lorsque la température mesurée dépasse le seuil dynamique $D_{Limit}(t)$, une alarme est générée pour indiquer l'apparition d'un défaut dans le système.

- La fonction de décision pour la première alarme est décrite dans l'Éq (III.17) et la Figure III.14.

$$\begin{aligned} D_1(t) &= 1 \text{ si } f(T_r(k)) > D_{Limit}(k) \text{ pour } k \in \{t-n+1, \dots, t-1, t\} \\ D_1(t) &= 0 \text{ dans le cas contraire} \end{aligned} \quad (\text{III.17})$$

En effet, afin de limiter les fausses alarmes, un défaut est détecté si la température mesurée est supérieure à $D_{Limit}(k)$ pour $n = 10$ points successifs $k \in \{t-n+1, \dots, t-1, t\}$. Sinon, si la température mesurée est inférieure ou égale à $D_{Limit}(t)$, la fonction de décision $D(t)$ est égale à zéro et aucun défaut n'est détecté.

- La fonction de décision pour la deuxième alarme est décrite dans l'Éq (III.18).

$$\begin{aligned}
 D_2(t) &= 1 \text{ si } f(T_r(k)) > S_{Limit}(k) \\
 D_2(t) &= 0 \text{ le cas contraire}
 \end{aligned}
 \tag{III.18}$$

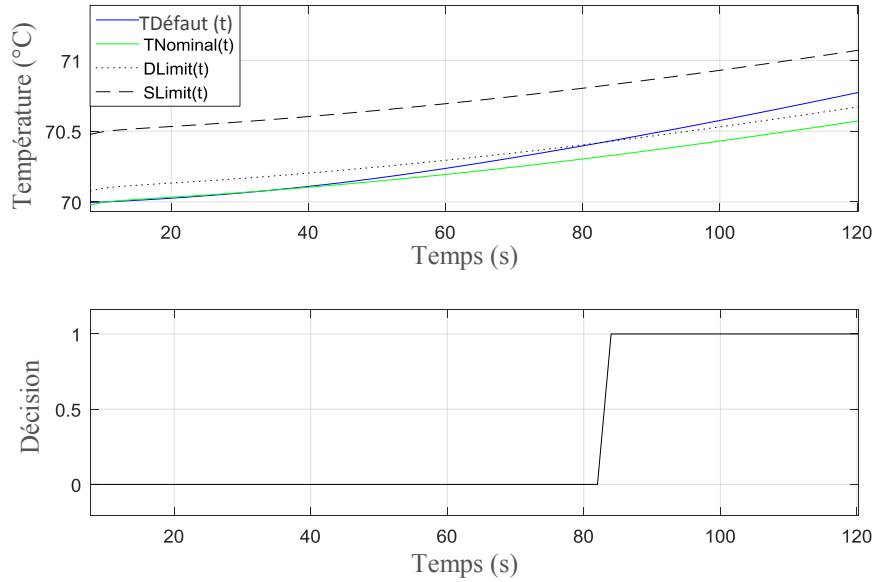


Figure III.14. Seuils de détection (en haut) et fonction de décision (en bas) pour un exemple caractéristique de défaut.

V.2.Calcul des seuils de détection

La calibration des seuils dynamiques $D_{Limit}(t)$ et $S_{Limit}(t)$ est obtenue à l'aide des règles suivantes :

1. Une augmentation de la concentration initiale de l'acide formique (FA) et du peroxyde d'hydrogène (HP) et la présence de sulfate de cuivre (CuSO_4 (II)) en tant qu'impureté accélère l'augmentation de la température et augmente également la valeur maximale de la température atteinte pendant la réaction.
Le comportement est considéré comme defectueux si la température maximale est supérieure à 79 °C.
2. Une marge de tolérance $M_T = 0,1$ °C est utilisée afin d'éviter les fausses alarmes dues aux bruits de capteur.
3. Seuls les défauts permanents simples sont pris en compte. Les défauts multiples et les défauts intermittents ne sont pas pris en compte dans ce travail.

* Seuil dynamique $D_{Limit}(t)$ pour une détection précoce

La méthode de détection est basée sur la comparaison des mesures de la température du milieu réactionnel avec le comportement nominal fourni par le modèle numérique. La méthode de détection utilise le seuil de détection $D_{Limit}(t)$ qui définit une plage de tolérance dynamique permettant la détection de défauts selon l'Éq. (III.19).

$$D_{Limit}(t) = \max(\min(T_{FA}(t), T_{HP}(t), T_{Cu}(t), T_{Tj}(t), T_{Ntr}(t), T_{Qm}(t)), T_{Nominal}(t) + M_T) \quad (III.19)$$

avec :

- $T_{Nominal}(t)$: Température de la réaction dans les conditions nominales.
 $T_F(t)$: Profil de la température de la réaction en présence d'un défaut de type F et d'amplitude δF détaillé dans le Tableau III.4.

L'amplitude δF est estimée par simulation de telle sorte que la valeur maximale de la température atteinte pendant la réaction ne dépasse pas 79 °C.

Tableau III.4. Amplitude des défauts pour définir le seuil dynamique $D_{Limit}(t)$.

δF	δFA	δHP	δCu	δT_j	δNtr	δQ_m
Unité	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	°C	rpm	kg.s ⁻¹
$D_{Limit}(t)$	0,24	0,26	0,02	0,8	-280	-0,66
Amplitude de δF	2,74	3,06	0,02	70,8	120	0,66

L'utilisation de l'opérateur « min » réduit le taux de non-détection et l'utilisation de l'opérateur « max » avec la température nominale $T_{Nominal}(t)$ plus la marge de tolérance M_T réduit le taux de fausses alarmes. Cependant, cette condition retarde la détection.

* Seuil dynamique $S_{Limit}(t)$ pour un diagnostic précoce

Le diagnostic nécessite l'acquisition de mesures de température pendant un intervalle de temps suffisant pour identifier le défaut. L'acquisition commence après le franchissement de $D_{Limit}(t)$ et est arrêtée par un second seuil $S_{Limit}(t)$. Ce deuxième seuil dynamique est défini en fonction de l'Éq. (III.20).

$$S_{Limit}(t) = \max(\min(T_{FA}(t), T_{HP}(t), T_{Cu}(t), T_{Tj}(t), T_{Ntr}(t), T_{Qm}(t)), T_{Nominal}(t) + 5.M_T) \quad (III.20)$$

avec :

$T_F(t)$: Profil de la température de la réaction en présence d'un défaut de type F et d'amplitude δF détaillé dans le Tableau III.5.

L'amplitude δF est estimée par simulation de telle sorte que la valeur maximale de la température atteinte pendant la réaction ne dépasse pas 80 °C.

Tableau III.5. Amplitude des défauts pour définir le seuil dynamique $S_{Limit}(t)$.

δF	δFA	δHP	δCu	δT_j	δNtr	δQ_m
Unité	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	°C	rpm	kg.s ⁻¹
$S_{Limit}(t)$	0,46	0,53	0,08	1,7	-360	-0,91
Amplitude de δF	2,96	3,33	0,08	71,7	40	0,42

Le seuil statique S_{80} est utilisé pour l'arrêt d'urgence et aussi parce que la montée en température peut être très rapide entre $D_{Limit}(t)$ et $S_{Limit}(t)$ (en moyenne 150s). Cette taille de fenêtres n'est pas toujours suffisante pour réaliser une classification correcte du défaut. Le seuil fixe est utilisé pour augmenter le temps d'acquisition et poursuivre le diagnostic au-delà de $S_{Limit}(t)$.

VI. Validation expérimentale et numérique de la méthode de détection

VI.1. Dans le cas d'un réacteur discontinu

VI.1.1. Simulation numérique

La méthode de détection proposée a été validée dans un réacteur discontinu sur un ensemble de 280 simulations aléatoires en utilisant le logiciel de simulation Matlab. Ces simulations contiennent les six défauts décrits précédemment ainsi que le comportement nominal (30 simulations du comportement normal). Un bruit de mesure aléatoire uniforme d'amplitude 0,1 °C a été ajouté. Le Tableau III.6 indique les paramètres utilisés pour appliquer la méthode de détection de défauts.

Tableau III.6. Paramètres de détection.

Paramètres de détection	Valeurs
Période d'échantillonnage	1s
Marge de tolérance de la température M_T	0,1 °C
Paramètre mémoire n	10

Les performances de la méthode de détection ont été évaluées en calculant les trois indicateurs suivants.

- Le taux de non-détections (RND).
- Le taux de fausses alarmes (RFA).
- Le retard moyen à la détection (ADD).

Les résultats sont présentés dans le Tableau III.7. D'autres caractéristiques peuvent être utilisées pour le diagnostic (Tableau III.7 et Figure III.15). En fait, ils donnent une indication du temps moyen disponible pour le diagnostic avant de se trouver dans la zone critique, sans quoi un risque d'emballement thermique apparaît.

- Le délai moyen nécessaire pour réaliser la première classification est le délai qui s'écoule avant que le profil de température dépasse le deuxième seuil d'avertissement $S_{Limit}(t)$.
- Le délai moyen nécessaire pour réaliser la seconde classification est le délai avant que le profil de température dépasse le seuil d'avertissement statique S_{80} .

Tableau III.7. Résultats de simulation pour la détection des défauts dans le cas d'un réacteur discontinu.

Défaut	Symbole	Nombre de simulations	RND (%)	RFA (%)	ADD (s)	Durée pour atteindre $S_{Limit}(t)$ (s)	Durée pour atteindre S_{80} (s)
F1	δFA	40	0	0	64	94	826
F2	δHP	40	0	0	80	129	872
F3	δCu	40	0	0	40	109	949
F4	δT_j	60	0	0	29	71	942
F5	δN_{tr}	20	0	0	354	1184	∞
F6	δQ_m	50	0	0	290	306	1070

Les résultats montrent que les performances de la méthode de détection proposée sont très satisfaisantes pour toutes les classes de défauts. En effet, une absence des fausses alarmes (RFA = 0%) et une détection à 100% des défauts (RND = 0%) ont été observées. Les ADD sont reportés dans le Tableau III.7.

Une détection précoce est assurée pour les défauts δFA et δHP affectant les concentrations initiales de réactifs, la présence d'impuretés δCu et la température de refroidissement δT_j . Cependant, un retard de détection plus important apparaît pour les défauts de vitesse d'agitation δN_{tr} et de débit de fluide caloporteur δQ_m . La faible influence de ces deux derniers défauts sur le système réactionnel apparaît notamment au début de la réaction lorsque les températures T_j et T_r sont proches. Malgré cette difficulté, le délai de détection reste raisonnable pour réagir de manière satisfaisante par rapport au temps moyen nécessaire pour atteindre la température maximale de la réaction (après 30 min).

Enfin, en analysant le Tableau III.7 et la Figure III.15, la durée moyenne pour atteindre $S_{Limit}(t)$ est quelque fois trop courte pour réaliser le diagnostic (point 1 sur la Figure III.15, exemple de défaut δHP), mais la durée moyenne pour atteindre S_{80} est suffisante (point 2 sur la Figure III.15, exemple de défaut δHP). Cette durée varie d'un défaut à l'autre mais elle est au moyenne égale à 15 min (900s), ce qui est suffisant pour établir le diagnostic, et mettre en place des actions de prévention et des barrières de sécurité (Misuri et al., 2018).

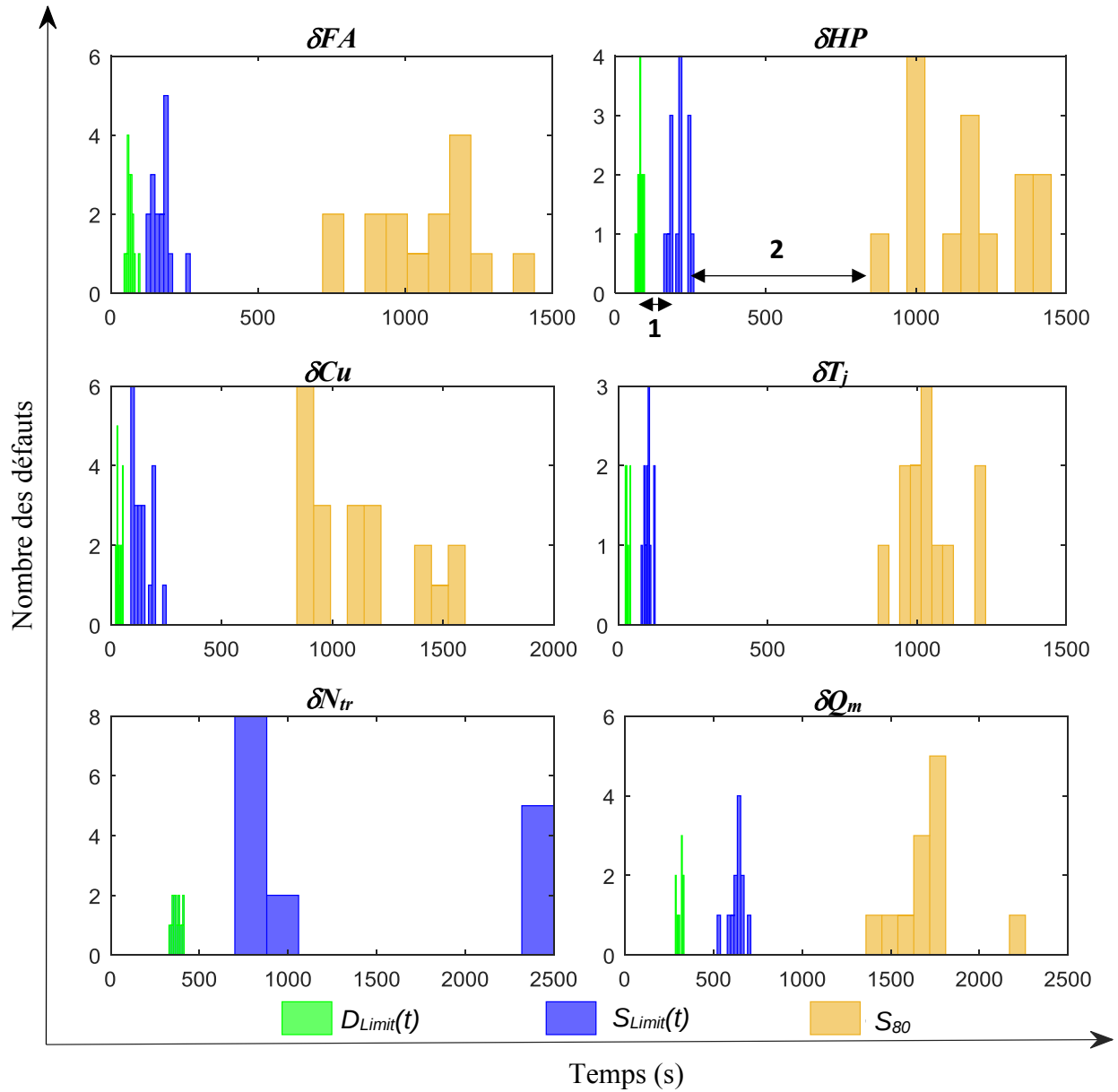


Figure III.15. Histogrammes des durées nécessaires pour atteindre les seuils de sécurité pour chaque défaut dans le cas d'un réacteur discontinu.

VI.1.2. Validation expérimentale

La validation expérimentale de la méthode de détection des défauts proposée a été réalisée sur la synthèse de l'acide peroxyformique. Une série de 27 expériences, menées dans des conditions anormales, a été réalisée dans le réacteur RC1 en mode discontinu. Le Tableau III.8 montre les conditions de fonctionnement anormales avec les résultats de détection pour chaque défaut (voir aussi l'Annexe III, Figures III.A2). En raison du système de sécurité du réacteur RC1, le défaut F6 qui correspond à l'augmentation du débit du fluide caloporteur δQ_m n'a pas pu être réalisé.

Il convient de noter que lorsque la vitesse d'agitation diminue à 50 tr.min⁻¹, le mélange réactionnel est considéré homogène car l'écoulement devient turbulent ($Re > 2000$ où Re désigne le nombre de Reynolds).

Tableau III.8. Résultats expérimentaux de détection des défauts dans le cas d'un réacteur discontinu. X signifie que le défaut n'est pas détecté; ∞ signifie que le profil de température anormal n'atteint pas le seuil indiqué.

Défaut	Symbole	Condition nominale	condition anormale	Date de défaut (s)	Délai de détection (s)	Durée pour atteindre $S_{Limit}(t)$ (s)	Durée pour atteindre S_{80} (s)	Essai
F1	δFA	2,5 mol.L ⁻¹	3 mol.L ⁻¹	Initiale	106	136	1230	1
			3,5 mol.L ⁻¹		46	96	766	2
			4 mol.L ⁻¹		76	50	546	3
F2	δHP	2,8 mol.L ⁻¹	3,5 mol.L ⁻¹	Initiale	126	144	1090	4
			4 mol.L ⁻¹		74	104	774	5
			4,5 mol.L ⁻¹		56	86	620	6
F3	δCu	0 mol.L ⁻¹	0,01 mol.L ⁻¹	Initiale	42	160	1360	7
			0,03 mol.L ⁻¹		52	92	904	8
			0,06 mol.L ⁻¹		38	84	838	9
F4	δT_j	70 °C	72 °C	Initiale	24	126	1276	10
				300	66	112	1118	11
				600	94	26	714	12
			74 °C	Initiale	38	62	834	13
				300	56	52	666	14
				600	70	20	530	15
			76 °C	Initiale	42	42	686	16
				300	64	36	589	17
				600	64	16	376	18

F5	δN_{tr}	400 tr.min ⁻¹	200 tr.min ⁻¹	Initiale	X	X	X	19
				300	X	X	X	20
				600	X	X	X	21
			100 tr.min ⁻¹	Initiale	324	2278	∞	22
				300	166	∞	∞	23
				600	370	∞	∞	24
			50 tr.min ⁻¹	Initiale	396	1922	∞	25
				300	180	496	∞	26
				600	394	1382	∞	27

Les résultats expérimentaux de la détection des défauts δFA , δHP , δCu et δTj sont aussi bons que prévu. Le délai de détection varie entre 24 et 126 secondes. Le défaut δN_{tr} a également été détecté, mais avec un retard important lorsque la vitesse d'agitation diminue de 400 tr.min⁻¹ jusqu'à 100 ou 50 tr.min⁻¹. Lorsque le taux d'agitation diminue de 400 tr.min⁻¹ à 200 tr.min⁻¹, alors le défaut δN_{tr} devient indétectable en raison de la sensibilité relativement faible du coefficient d'échange thermique global par rapport à la variation de la vitesse d'agitation (Figure II.2 dans Chapitre II). Globalement, les performances de la méthode de détection de défaut sont bonnes avec RND = 11%, RFA = 0% et ADD = 111s.

VI.2. Dans le cas d'un réacteur semi-continu

VI.2.1. Simulation numérique

La méthode de détection des défauts a été validée cette fois ci dans un réacteur semi-continu. L'objectif est d'assurer que notre méthode de détection est applicable sur d'autres modes de fonctionnement des réacteurs. La méthode est validée sur un ensemble de 310 simulations aléatoires en utilisant le logiciel de simulation Matlab. Ces simulations contiennent le comportement nominal (20 simulations du comportement normal) ainsi que tous les défauts décrits précédemment sauf le défaut δFA qui représente une erreur dans la concentration initiale d'acide formique. Dans le cas d'un réacteur semi-continu ce défaut est remplacé par le défaut δF_{FA} qui représente un changement dans le débit d'ajout de l'acide formique. En plus, il appartient à la classe 1 (alors que δFA est un défaut de classe 0), car l'ajout de FA est une fonction du temps et le défaut δF_{FA} peut survenir à tout moment lors de la réaction.

Le défaut δF_{FA} peut être dû au non-respect des consignes suite à un manque d'attention de l'opérateur. Ce défaut agit sur le bilan thermique qui est exprimé en fonction de débit d'ajout d'acide formique Q_{HCOOH} dans le cas d'un réacteur semi-continu, le système va subir une élévation de sa température maximale selon l'Éq. (III.21). Dans le cas normal, un débit d'ajout de F_{FA} égale à $0,010 \text{ L.min}^{-1}$ est pris en considération afin de rester en mode sans échec (zone verte).

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{1}{\sum m_r C_{pr}} \left(UA_a (T_j - T_r) - \sum R_{r,y} \Delta H_{r,y} V_r + Q_{HCOOH} C_{p_{HCOOH}} [HCOOH]_0 (T_{aj_0} - T_r) - q_{loss} \right) \quad (\text{III.21})$$

Un bruit uniforme d'amplitude $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ a été ajouté afin de prendre en compte les incertitudes de mesures et de modélisation. Les paramètres utilisés pour appliquer la méthode sont similaires que dans le cas du réacteur discontinu. Le Tableau III.9 résume les résultats de détection des défauts pour les 210 simulations aléatoires.

Tableau III.9. Résultats de simulation pour la détection des défauts dans le cas d'un réacteur semi-continu.

Défaut	Symbole	Nombre de simulations	RND (%)	RFA (%)	ADD (s)	Durée pour atteindre $S_{Limit}(t)$ (s)	Durée pour atteindre S_{80} (s)
F1'	δF_{FA}	60	0	0	360	135	727
F2	δHP	80	0	0	328	257	869
F3	δCu	40	0	0	29	68	1234
F4	δT_j	40	0	0	42	125	1481
F5	δN_{tr}	20	0	0	942	440	Infini
F6	δQ_m	50	0	0	756	300	672

Les résultats de simulation montrent que les performances sont satisfaisantes. En effet, la méthode de détection permet de détecter tous les défauts simulés (RND = 0%) avec une absence des fausses alarmes (RFA = 0%). Concernant le retard moyen à la détection (ADD), nous remarquons trois sortes de détection :

- Une détection très précoce pour le défaut de présence d'impureté (F3) et le défaut d'augmentation de la température du double enveloppe (F4). Ces deux défauts influencent rapidement le comportement thermique de la réaction.
- Une détection précoce pour le défaut de débit d'acide formique (F1') et le défaut de concentration initiale de peroxyde d'hydrogène (F2). Mais ces deux défauts sont détectés moins rapidement que dans le cas du réacteur discontinu (Tableau III.3). Cela peut être expliqué par la température d'ajout (23 °C) qui est plus basse que celle de la réaction (70°C) qui fait refroidir le réacteur dans les premières minutes après son démarrage (Figures II.35 et II.36 dans Chapitre II). La réaction exothermique ne commence qu'après l'ajout d'une quantité suffisante de FA.
- Une détection tardive pour le défaut de vitesse d'agitation (F5) et le défaut de débit de fluide caloporteur (F6). En plus du déclenchement tardif de la réaction exothermique, la faible influence de ces deux défauts sur le coefficient global de transfert thermique agit considérablement sur le temps de détection.

Le Tableau III.9 et la Figure III.16 montrent que la durée moyenne avant d'atteindre le seuil critique S_{80} est largement suffisante pour réaliser le diagnostic.

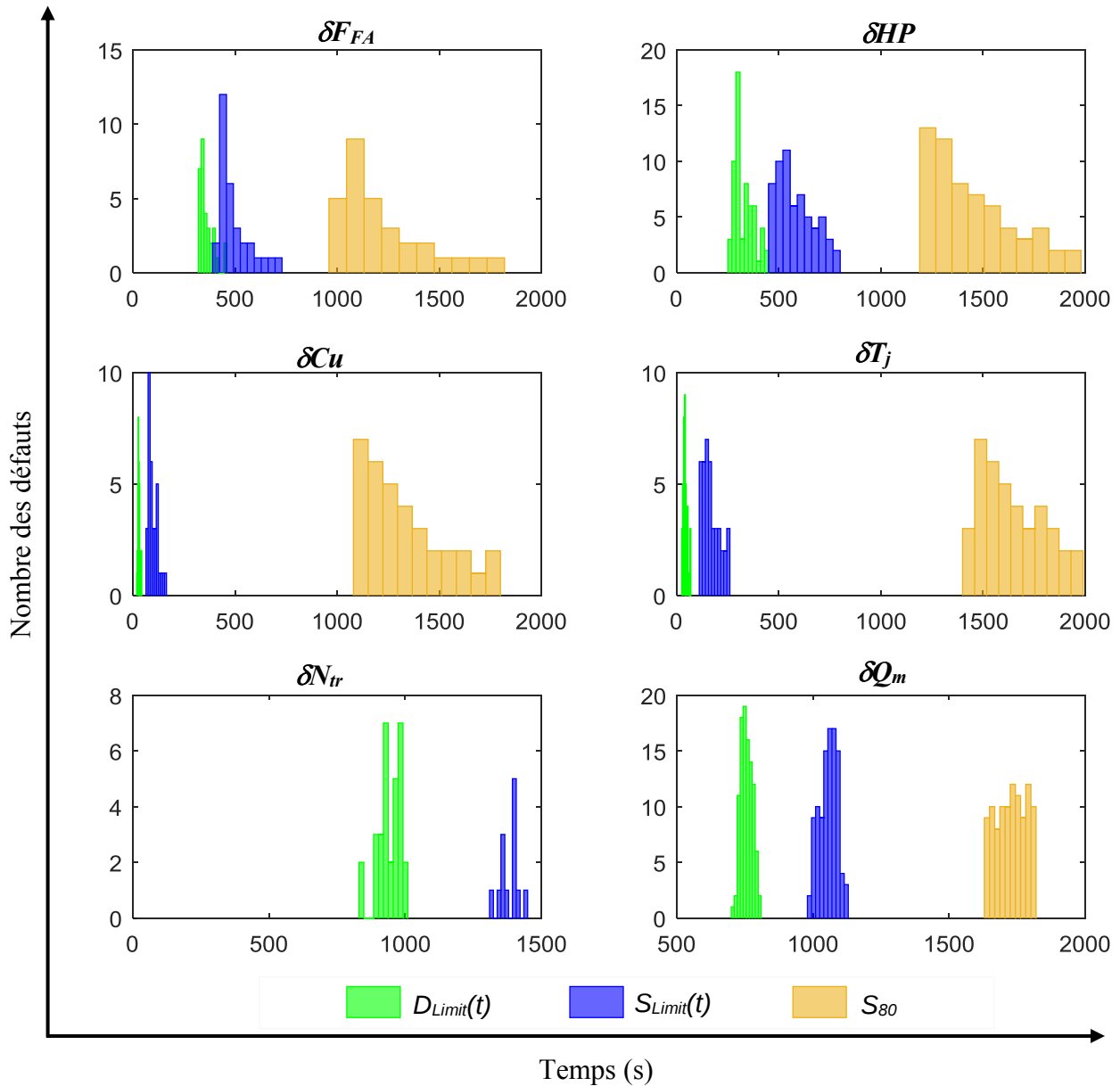


Figure III.16. Histogrammes des durées nécessaires pour atteindre les seuils de sécurité pour chaque défaut dans le cas d'un réacteur semi-continu.

VI.2.2. Validation expérimentale

La méthode de détection des défauts proposée dans le réacteur RC1 en mode semi-continu a également été validée expérimentalement sur la synthèse de l'acide peroxyformique. Une série de 18 expériences dans des conditions anormales a été réalisée. Le Tableau III.10 montre les conditions de fonctionnement anormales avec les résultats de détection pour chaque défaut (voir aussi l'Annexe III, Figures III.A1). En raison du système de sécurité du réacteur RC1, le défaut F6 de débit du fluide caloporteur δQ_m n'a pas pu être réalisé.

Tableau III.10. Résultats expérimentaux de détection des défauts dans le cas d'un réacteur semi-discontinu. X signifie que le défaut n'est pas détecté; ∞ signifie que le profil de température anormal n'atteint pas le seuil indiqué.

Défaut	Symbole	Condition nominale	condition anormale	Date de défaut (s)	Délai de détection (s)	Durée pour atteindre $S_{Limit}(t)$ (s)	Durée pour atteindre S_{80} (s)	Essai
F1'	δF_{FA}	0,010 L.min ⁻¹	0,013 L.min ⁻¹	Initiale	448	340	∞	1
				300	324	338	∞	2
			0,016 L.min ⁻¹	Initiale	400	232	1060	3
				300	366	228	1120	4
F2	δHP	2,5 mol.L ⁻¹	3 mol.L ⁻¹	Initiale	444	378	1250	5
			3,5 mol.L ⁻¹		318	302	922	6
F3	δCu	0 mol.L ⁻¹	0,01 mol.L ⁻¹	Initiale	40	134	1806	7
			0,03 mol.L ⁻¹		24	82	1284	8
F4	δT_j	70 °C	72 °C	Initiale	48	172	1712	9
				300	66	152	1460	10
			74 °C	Initiale	24	116	1414	11
				300	54	64	1052	12
F5	δN_{tr}	400 tr.min ⁻¹	200 tr.min ⁻¹	Initiale	X	X	X	13
				300	X	X	X	14
			100 tr.min ⁻¹	Initiale	1046	∞	∞	15
				300	742	∞	∞	16
			50 tr.min ⁻¹	Initiale	936	∞	∞	17
				300	630	∞	∞	18

Les résultats expérimentaux sont similaires aux résultats de simulation. Une détection très précoce a été observée pour les défauts δCu et δT_j , une détection précoce a aussi été observée pour les défauts δF_{FA} et δHP et une détection plus tardive a été observée pour le défaut δN_{tr} . Lorsque la vitesse d'agitation diminue à 200 tr.min⁻¹, le défaut δN_{tr} devient indétectable en raison de la sensibilité relativement faible du coefficient d'échange thermique global par rapport

à la variation de la vitesse d'agitation. En général, les performances de la méthode de détection de défauts sont satisfaisantes, avec un taux de non détections faible ($RND = 11\%$), aucunes fausses alarmes ($RFA = 0\%$) et un retard moyen à la détection égale à 377s.

En comparant les résultats pour les modes discontinu (Tableau III.8) et semi-continu (Tableau III.10), nous observons que la méthode applicable dans les deux modes, mais les performances de détection sont meilleures dans le cas du réacteur discontinu.

VII. Conclusion

Le but de ce chapitre a été de développer une approche en ligne de détection des défauts pour la réaction exothermique de la perhydrolyse de l'acide formique afin de prévenir les réactions d'emballement thermique. Le point fort de cette méthode est la facilité de traitement et d'interprétation des données du système. La méthode a été validée sur un ensemble de simulations aléatoires et de données expérimentales dans un réacteur fonctionnant en mode discontinu et en mode semi-continu pour six types différents de défauts. Les résultats de la détection montrent en général une détection précoce avec des performances satisfaisantes pour les validations numériques et expérimentales. Les performances de détection sont meilleures dans le cas d'un réacteur discontinu que dans le cas d'un réacteur semi-continu. Une remarque importante a été mise en lumière : la détection précoce des défauts qui ont une influence faible sur le comportement thermique de la réaction comme les défauts δN_{tr} , est pratiquement difficile, ceci diminue les performances de la méthode de détection.

Chapitre IV

Diagnostic des défauts

I. Introduction	131
II. Synthèse bibliographique	131
II.1. Etat de l'art	131
II.2. Définitions	134
III. Prétraitement des données	135
III.1. Présentation de la méthode de diagnostic	135
III.2. Extraction de caractéristiques	136
IV. Méthode de diagnostic	138
IV.1. Principe	138
IV.2. Fenêtre glissante	139
IV.3. Séparateurs linéaires	140
IV.4. Diagrammes de décisions binaires (DDB)	141
V. Validation expérimentale et numérique de la méthode de diagnostic	142
V.1. Dans le cas d'un réacteur discontinu	142
V.1.1. Simulation numérique	142
V.1.2. Validation expérimentale	146
V.2. Dans le cas d'un réacteur semi-continu	147
V.2.1. Simulation numérique	147
V.2.2. Validation expérimentale	151
VI. Conclusion	153

I. Introduction

La méthode que nous avons développée dans le chapitre précédent a permis une détection précoce des défauts, ce chapitre a pour objectif de proposer un outil de diagnostic. Le diagnostic des défauts peut être effectué avec différentes méthodes qui ont certaines propriétés communes. En général, le diagnostic est basé sur une extraction des caractéristiques des mesures issues des capteurs. Ces caractéristiques permettent de classer les signaux dans un ensemble de classes prédéterminées et d'identifier le défaut détecté, autrement dit déterminer l'identité du défaut qui perturbe le système.

Dans ce chapitre, une méthode de diagnostic des défauts a été développée sur la même réaction présentée auparavant, à savoir la synthèse de l'acide peroxyformique par l'acide formique et le peroxyde d'hydrogène. Six classes de défauts sont considérées. Dans un premier temps, la méthode consiste à étudier les variations de la température enregistrées en ligne afin d'extraire des informations révélatrices de l'identité des défauts. L'approche proposée utilise des paramètres statistiques (moyenne, variance, écart type, etc.) issus des signaux mesurés sur une fenêtre glissante ainsi qu'une méthode de classification combinant des séparateurs linéaires et des diagrammes de décisions binaires.

II. Synthèse bibliographique

II.1. Etat de l'art

Dans la littérature, il existe de nombreuses méthodes de diagnostic des défauts. D'après Venkatasubramanian et al. (2003), ces méthodes peuvent être classées selon l'utilisation ou non d'un modèle de référence, puis selon l'utilisation de données ou de connaissances.

* Les méthodes sans modèle de référence :

Ces méthodes regroupent les approches qui ne nécessitent pas de modèle de référence de la réaction. Elles sont utilisées lorsqu'il est difficile de développer un modèle fiable, et cela est souvent le cas pour les systèmes chimiques. Ces méthodes sont basées sur la disponibilité d'une grande quantité de données historiques du processus. Elles peuvent être divisées en méthodes à base de données ou de connaissances.

○ Les méthodes à base de données

Parmi les principales méthodes à base de données, nous trouvons l'analyse en composantes principales et les réseaux de neurones artificiels. Dans la littérature, de nombreuses recherches ont été consacrées à ces méthodes pour le diagnostic des défauts dans les réacteurs chimiques.

L'analyse en composantes principales (ACP)

Le diagnostic des défauts à l'aide de l'ACP consiste à utiliser les signaux du système afin d'extraire des informations révélatrices de défauts en fonction des changements survenus dans les corrélations entre les variables du système. Les informations extraites permettent de classer les données issues des signaux en classes prédéterminées (Lee et al., 2004; Bin Shams et al., 2011; Miljković, 2011; Alcalá et al., 2012; Du and Du, 2018).

Réseaux de neurones artificiels (RNA)

Dans la phase d'apprentissage, le réseau de neurones associe les données du système à des catégories spécifiques. L'objectif du réseau est de classer de nouvelles données dans les bonnes catégories en fonction de ce que le réseau a « appris » au cours de la phase d'apprentissage (Zhang, 2008; Benkouider et al., 2012).

○ Les méthodes à base de connaissances

Parmi les principales méthodes à base de connaissances, nous pouvons citer les systèmes experts et l'analyse de tendance. Plusieurs auteurs ont utilisé ces méthodes pour le diagnostic des défauts dans les réacteurs chimiques.

Systèmes experts

Une extraction des caractéristiques des données est effectuée sur la base des connaissances acquises grâce aux expériences passées. Ensuite, le choix de la représentation des connaissances et leur codage permettent de localiser les défauts (Ramesh et al., 1992; Quantrille and Liu, 2012).

L'analyse de tendance (QTA)

L'analyse de tendance (QTA) est une approche utilisée pour le diagnostic des systèmes, à travers une représentation de la tendance du signal dans les cas « normal » et « défectueux ». L'extraction des caractéristiques qualitatives des données permet une analyse de la tendance afin d'identifier le comportement du processus. Dans le cas d'un dysfonctionnement, le défaut laisse une tendance distincte qui peut être utilisée pour identifier ce défaut (Zhou and Ye, 2016; Thürlimann and Villez, 2017).

* Les méthodes basées sur un modèle de référence :

Ces méthodes nécessitent une connaissance approfondie du système chimique afin de construire au préalable un modèle mathématique. Elles peuvent être divisées en méthodes à base de données et de connaissances.

○ Les méthodes à base de données

Parmi les méthodes à base de données qui utilisent un modèle du processus, il y a l'espace de parité, les observateurs d'état et l'estimation paramétrique. De nombreuses contributions concernent le diagnostic des défauts dans les réacteurs chimiques ont été réalisées à l'aide de ces méthodes.

Espace de parité

L'espace de parité consiste à réaliser une redondance analytique entre les entrées et les sorties du système. En cas de fonctionnement normal, la valeur moyenne des équations de parité est zéro. Dans le cas contraire, la valeur moyenne est non nulle. (Frank, 1990; Gertler, 1997; Kabbaj et al., 2009). La réorganisation de la structure du modèle permet d'obtenir la meilleure localisation possible des défauts (Gertler and Singer, 1990).

Observateur d'état

Les observateurs d'état ont pour objectif de reconstruire l'état du système afin de calculer des résidus. Les résidus sont déterminés à partir de l'écart entre l'état du système et leurs estimations et permettent de localiser les différents défauts (Frank, 1990; Pierri et al., 2008; Benkouider et al., 2009).

Estimation paramétrique

L'estimation paramétrique est une méthode qui utilise l'influence des défauts sur les paramètres du système. Dans le cas du diagnostic des défauts, l'estimation paramétrique utilise les mesures d'entrée et de sortie afin de générer un résidu. Par la suite, le diagnostic basé sur les résidus permet de distinguer les défauts (Isermann, 1993; Kabbaj et al., 2009; Fadda et al., 2019).

○ Les méthodes à base de connaissances

Parmi les principales méthodes à base de connaissances, il y a la méthode des digraphes et celle des arbres de défaillances. De nombreux travaux ont utilisés ces méthodes qualitatives pour le diagnostic des défauts dans les réacteurs chimiques.

Les digraphes

Les digraphes représentent les chaînes de causalité et utilisent la description du système et les observations du système défectueux pour localiser le défaut en s'appuyant sur le diagramme des causes et effets (Olivier-Maget et al., 2009).

Les arbres de défaillances

Les arbres de défaillances permettent également de représenter les chaînes de causalité conduisant à des événements redoutés tels que les défaillances du système. Ces représentations identifient les différentes combinaisons possibles d'événements causant l'événement redouté afin de localiser les défauts (Chang et al., 2001).

La diversité de ces méthodes permet d'imaginer des méthodes hybrides pour améliorer le diagnostic des défauts en surmontant les limites de chaque méthode individuelle.

II.2. Définitions

Par souci de clarté, nous précisons ci-dessous quelques termes relatifs au diagnostic des défauts selon les définitions données par Isermann (2006).

<i>Localisation du défaut</i>	La détermination du type, de la position et de la date de détection d'un défaut. La localisation du défaut est réalisée après la détection de défaut.
<i>Identification du défaut</i>	La détermination de la gravité et des caractéristiques d'un défaut. L'identification du défaut est réalisée après la localisation du défaut.
<i>Diagnostic du défaut</i>	Le diagnostic comprend la localisation et l'identification du défaut.
<i>Surveillance</i>	La surveillance est une tâche continue en temps réel consistant à déterminer et à indiquer les anomalies dans le comportement d'un système physique.
<i>Supervision</i>	La supervision consiste à surveiller le système et à prendre les mesures appropriées pour maintenir le fonctionnement en cas de défaillance.

Protection La protection permet d'éviter les conséquences d'un comportement dangereux ou de supprimer le comportement.

Une méthode de diagnostic des défauts doit aussi posséder certaines caractéristiques générales à savoir :

Diagnostic précoce La capacité de la méthode de diagnostic à localiser et identifier les défauts présents dans un système d'une manière rapide.

Séparabilité La capacité d'un système de diagnostic à distinguer les origines d'un défaut parmi d'autres sources potentielles de défaut malgré la présence de plusieurs sources d'incertitudes.

Adaptabilité Une méthode de diagnostic de défaut doit s'adapter aux changements des conditions de fonctionnement du système lorsque des perturbations ou une dégradation des performances apparaît au fil du temps.

Le stockage et le calcul La conception d'une méthode de diagnostic doit réaliser un compromis raisonnable entre les exigences de calcul et de stockage des données.

Robustesse Une méthode de diagnostic doit être robuste aux bruits de mesure, aux perturbations du système et aux incertitudes de modélisation. La robustesse augmente essentiellement la fiabilité et l'efficacité de la méthode de diagnostic.

Erreur de diagnostic Les erreurs de classification des défauts doivent rester rares.

Identifiabilité des défauts inconnus Un système de diagnostic doit distinguer les nouveaux défauts et les classer comme appartenant à un type de défaut inconnu.

Identifiabilité des défauts multiples La capacité d'une méthode de diagnostic à identifier et à classer correctement plusieurs défauts pouvant exister en même temps dans le système.

III. Prétraitement des données

III.1. Présentation de la méthode de diagnostic

Le diagnostic des défauts commence dès qu'un défaut est détecté. La fenêtre temporelle de diagnostic W déjà ouverte dans la phase de détection permet de collecter les points de mesure de la température qui seront utiles pour réaliser le diagnostic. La taille de cette fenêtre W est limitée par le deuxième seuil $S_{Limit}(t)$ et le seuil statique S_{80} . Le diagnostic utilise les mesures issues de cette fenêtre et les classe par rapport à un ensemble de séparateurs linéaires et de diagrammes de décisions binaires indexés par le temps. Les meilleurs séparateurs et diagrammes de décisions binaires sont choisis par rapport à la date de détection. La Figure IV.1 montre en détail les étapes de diagnostic des défauts.

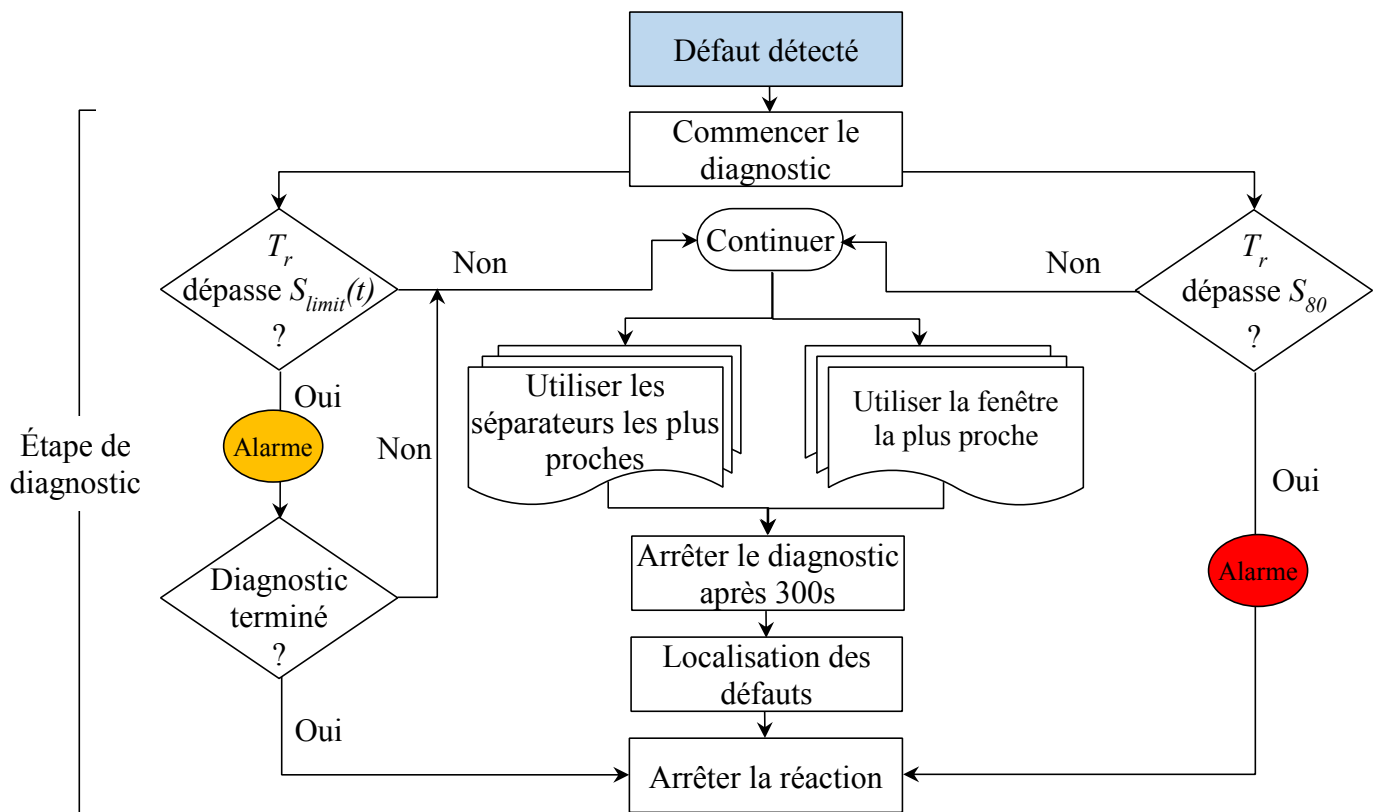


Figure IV.1. Représentation schématique de la méthode de diagnostic des défauts.

III.2. Extraction de caractéristiques

Les mesures de température de la réaction T_r sont collectées dans la fenêtre W . Ces données et leurs dérivées première et seconde sont utilisées pour calculer plusieurs caractéristiques statistiques. Ces caractéristiques statistiques peuvent être classées selon trois catégories :

- Mesures de position telles que moyenne, mode, médiane, etc.
- Mesures de dispersion telles que variance, covariance, écart type, etc.

- Les mesures de forme telles que les mesures d'asymétrie «skewness» et les mesures d'aplatissement «kurtosis».

D'après une étude exhaustive réalisée sur ces caractéristiques statistiques dans le cas d'un réacteur discontinu, la variance et le skewness de la température sont les deux paramètres les plus discriminants par rapport aux classes de défauts étudiés (Dakkoune et al., 2018b). Ces deux paramètres assurent une bonne séparation entre les différentes classes de défauts ainsi qu'une distinction explicite avec le comportement nominal. Dans le cas d'un réacteur semi-continu, la variance et le kurtosis permet d'obtenir la meilleure distinction entre les différentes classes de défauts ainsi que le comportement normal.

○ **Skewness :**

Le coefficient d'asymétrie ou skewness désigne la perte de symétrie par rapport à la moyenne de l'ensemble de données. Il donne des informations sur la forme de la distribution des données. Il existe trois types de skewness : positif, nul et négatif (Figure IV.2). Le skewness est exprimée par la relation suivante selon l'Éq. (IV.1) :

$$Skewness = \frac{1}{N} \frac{\sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^3}{(\sqrt{x_i})^3} \quad (IV.1)$$

avec :

- N : Nombre d'observations.
- x_i : Observation i .
- $\bar{x}$: Moyenne des observations.

○ **Kurtosis :**

Le kurtosis mesure l'aplatissement de la distribution des données (Figure IV.2). Le kurtosis est exprimée par la relation suivante selon l'Éq. (IV.2) :

$$Kurtosis = \frac{1}{N} \frac{\sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^4}{(\sqrt{x_i})^4} \quad (IV.2)$$

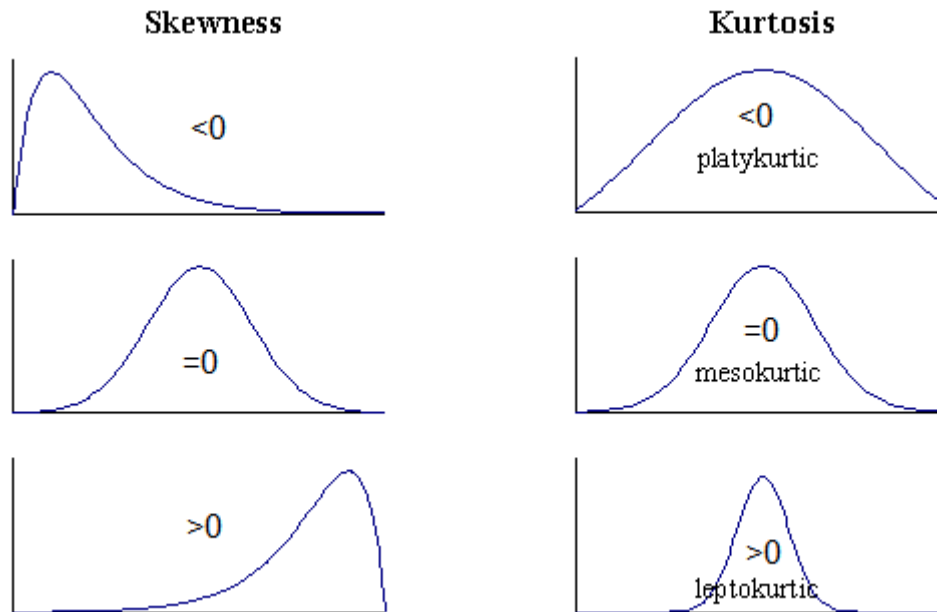


Figure IV.2. Les trois types de skewness et kurtosis.

IV. Méthode de diagnostic

IV.1. Principe

La localisation des défauts consiste à établir un diagnostic en identifiant le défaut le plus probable parmi un ensemble de défauts candidats. La localisation utilise :

- (i) Des mesures de température collectées dans la fenêtre temporelle W de taille K ouverte au moment de la détection
- (ii) Un ensemble de groupes de classificateurs linéaires et de diagrammes de décisions binaires (DDB) indexés par le temps. Chaque élément de cet ensemble est composé d'un groupe de classificateurs structurés selon un ordre partiel défini dans le DDB. Les classificateurs d'un groupe donné et le DDB associé sont déterminés par simulation des différents défauts à une date particulière. En faisant varier la date d'occurrence des défauts, on obtient un ensemble de classificateurs structurés qui varient en fonction du temps.

Les caractéristiques extraites des mesures collectées dans W sont classées en fonction du groupe de classificateurs le plus proche, c'est-à-dire celui qui a été calculé pour la date d'occurrence des défauts la plus proche de la date de détection. La Figure IV.3 illustre la méthode de localisation des défauts.

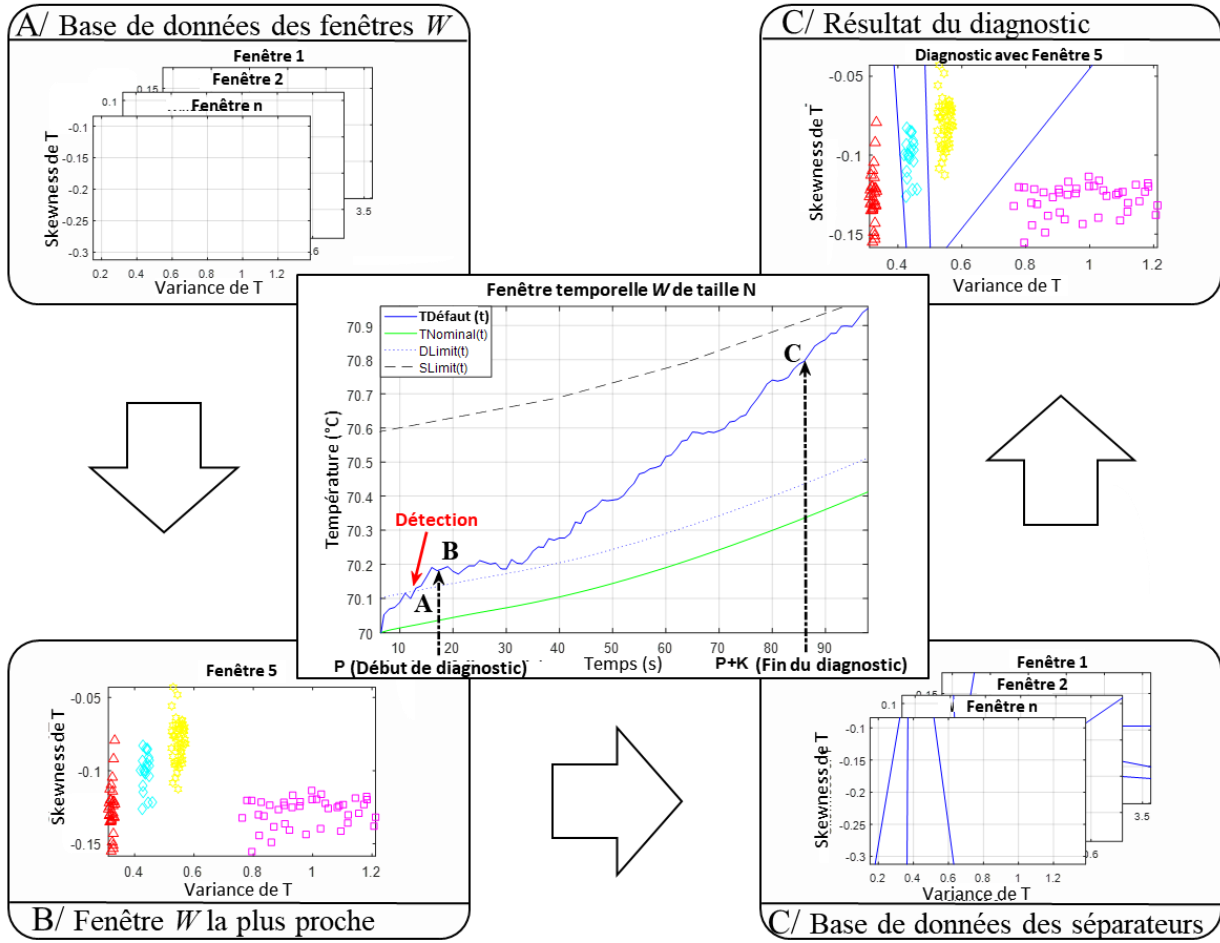


Figure IV.3. Méthode de localisation des défauts.

IV.2. Fenêtre glissante

Lorsqu'un défaut est détecté, la fonction de détection envoie une alerte. Ensuite, une fenêtre temporelle W est ouverte pour collecter K mesures de température à partir de la date de détection p selon l'Éq. (IV.3).

$$W = \{T(p), T(p+1), \dots, T(p+K)\} \quad (IV.3)$$

avec :

p : Position de la fenêtre W .

K : Taille de la fenêtre W .

Ces mesures seront utilisées pour établir le diagnostic. La valeur de la position p coïncide avec la date de détection du défaut et la valeur de K est égale à 300s déterminée à partir de plusieurs tests. Ces tests montrant que 300s est une durée suffisante pour séparer correctement les défauts et qu'augmenter cette durée n'améliore pas significativement les résultats.

La collecte s'arrête après K mesures et avant que la température ne dépasse le seuil S_{80} . Si les mesures de température dépassent $S_{Limit}(t)$ avant une durée de 300 secondes, la collecte continue dans la zone rouge mais une seconde alerte est générée.

IV.3. Séparateurs linéaires

Chaque séparateur linéaire sert à séparer les points représentatifs des défauts en deux classes (Figure IV.4). La méthode de Ho et Kashyap (Cornuéjols et al., 2018) est utilisée pour construire les séparateurs selon un algorithme itératif. Le principe de la méthode consiste à calculer une séquence de valeurs A_t^T et B_t^T à partir d'un vecteur arbitraire B_0 selon l'Éq. (IV.4).

$$A_t^T = B_t^T M^+ \quad (IV.4)$$

avec :

A_t^T : Vecteur de paramètres d'un séparateur linéaire.

B_t^T : Vecteur dont les coordonnées sont positives.

M : Matrice regroupant les données à séparer.

$M^+ = M^T (MM^T)^{-1}$: Pseudo inverse de M .

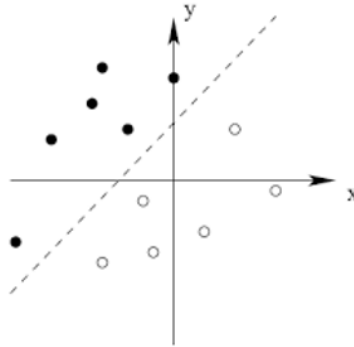


Figure IV.4. Exemple de séparateur linéaire.

Le critère $J(A_t, B_t) = \frac{1}{2} \|A_t^T M - B_t^T\|^2$ doit être minimisé en calculant le gradient de $J(A_t, B_t)$ par rapport à B_t et en déduisant une valeur B_{t+1} telle que $J(A_t, B_{t+1}) \leq J(A_t, B_t)$ selon l'Éq. (IV.5).

$$\nabla_{B_t} J(A_t, B_t) = \nabla_{B_t} \|A_t^T M - B_t^T\| = -2(A_t^T M - B_t^T) \quad (IV.5)$$

La méthode de descente de gradient est utilisée pour évaluer $J(A_t, B_t)$. Cette méthode consiste à soustraire de B_t un vecteur colinéaire à $\nabla B_t J(A_t, B_t)$ selon l'Éq. (IV.6).

$$B_{(t+1)}^T = B_t^T + \alpha [A_t^T M - B_t^T] \quad (IV.6)$$

où α est un coefficient positif qui ajuste la vitesse de convergence de l'algorithme. Cette procédure converge vers une valeur nulle de J lorsque les deux classes sont séparables, dans le cas contraire J converge vers une valeur positive.

Algorithmes Ho et Kashyap :

Initialisation : $B_0 > 0$ arbitraire et $0 < \alpha < 1$

$t \leftarrow 0$ (nombre des itérations)

tant que critère d'arrêt non satisfait faire

$$A_t^T \leftarrow B_t^T M^+$$

$$B_{t+1}^T \leftarrow B_t^T + \alpha [A_t^T M - B_t^T]$$

$$t \leftarrow t + 1$$

Fin tant que

Le critère d'arrêt peut être, par exemple $J(A_t, B_t) \approx J(A_{t+1}, B_{t+1})$ ou $t \geq t_{max}$.

Pour généraliser la discrimination linéaire, on calcule pour chaque classe le séparateur linéaire qui sépare au mieux les données de cette classe de celles de toutes les autres classes.

IV.4. Diagrammes de décisions binaires (DDB)

Afin de réaliser la classification d'une manière efficace, le DDB est utilisé pour définir un ordre partiel au sein de chaque groupe de classificateurs. Un DDB est un arbre qui représente la connectivité dans l'ensemble de données sous une forme compacte. Un DDB possède un sommet initial avec deux successeurs (qui correspond au premier séparateur linéaire à appliquer) qui sépare l'ensemble de données en deux sous-groupes. Ensuite, il y a plusieurs sommets intermédiaires, chacun avec deux successeurs qui affinent la classification en introduisant davantage de sous-groupes. Enfin, le DDB possède un ensemble de sommets finaux sans successeur qui représentent les classes de défauts.

Par exemple, le DDB de la Figure IV.5 sépare quatre classes de défauts $\{F1, F2, F3, F4\}$ en deux étapes : tout d'abord en séparant les groupes de défauts $\{F1, F2\}$ et $\{F3, F4\}$, puis en affinant la classification en fonction des quatre classes de défauts.

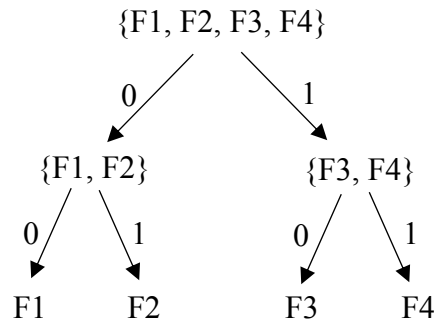


Figure IV.5. Exemple de DDB pour la classification des défauts.

V. Validation expérimentale et numérique de la méthode de diagnostic

V.1. Dans le cas d'un réacteur discontinu

V.1.1. Simulation numérique

La méthode de diagnostic des défauts proposée a été validée dans un réacteur discontinu sur un ensemble de 280 simulations aléatoires en utilisant le logiciel de simulation Matlab. Ces simulations contiennent les six défauts décrits précédemment ainsi que le comportement nominal (F0). Un bruit de mesure aléatoire uniforme d'amplitude $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ a été ajouté. Le Tableau IV.1 précise les paramètres utilisés pour appliquer la méthode de diagnostic des défauts.

Tableau IV.1. Paramètres de diagnostic des défauts pour le réacteur discontinu.

Paramètres de diagnostic	Valeurs
Période d'échantillonnage	1s
Position p de la fenêtre de diagnostic W	30s 150s 450s
Taille K de la fenêtre de diagnostic W	300s

Les performances de la méthode de diagnostic sont évaluées en calculant les matrices de confusion pour les 280 simulations (Tableaux IV.2, IV.3 et IV.4).

La matrice de confusion est un outil utilisé pour évaluer les performances du système de classification. Les lignes de la matrice de confusion représentent les classes d'appartenance réelles (y) des données et les colonnes (x) représentent les décisions renvoyées par le système de classification. Par conséquent, la cellule C (y, x) indique le pourcentage de données de la classe y classées x par le système.

Le diagnostic des défauts détectés précocement concerne les défauts de classe 0 (F1, F2, F3) (soit δFA , δHP , δCu) ainsi que les défauts de classe 1 (F4, F5, F6) (soit δT_j , δN_{tr} , δQ_m) lorsque ces défauts se produisent au démarrage. La Figure IV.6 montre que :

- (i) Le DDB est utilisé pour effectuer la classification avec l'erreur de classification ER;
- (ii) L'ensemble des classificateurs linéaires sont calculés lorsque les mesures sont collectées dans la fenêtre $W = [30s : 330s]$;
- (iii) Les points caractéristiques sont obtenus pour la série de simulations considérée.

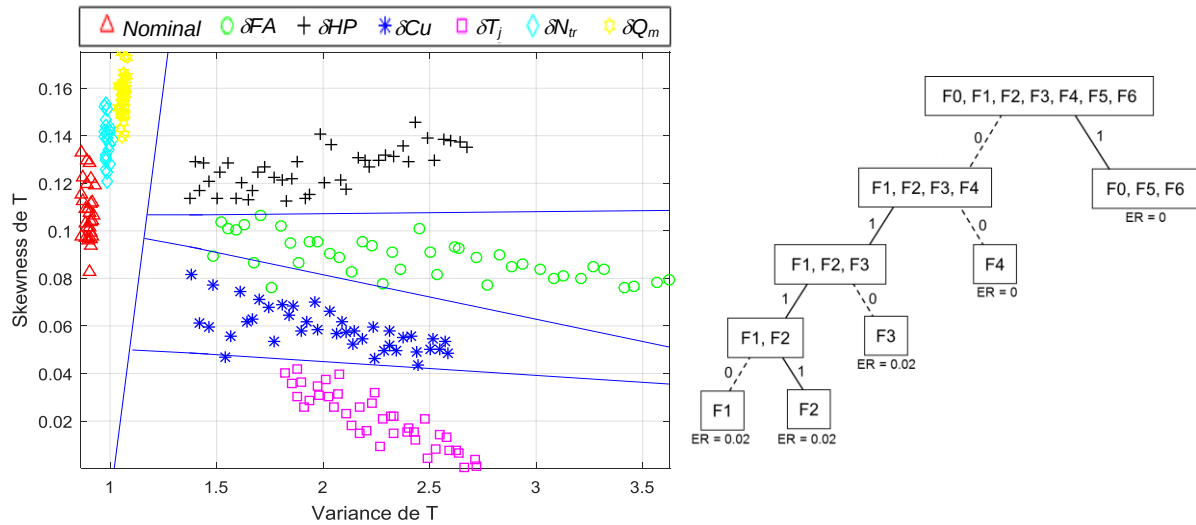


Figure IV.6. Diagnostic des défauts dans la fenêtre temporelle $W = [30s : 330s]$ pour un réacteur discontinu.

Le Tableau IV.2 représente la matrice de confusion des résultats obtenus pour les défauts F1 à F4.

Tableau IV.2. Matrice de confusion dans le cas d'un réacteur discontinu pour les défauts détectés précocement δFA , δHP , δCu , δT_j avec $W = [30s : 330s]$.

	δFA	δHP	δCu	δT_j	δN_{tr} , δQ_m Nominal
δFA	98%	0%	2%	0%	0%
δHP	2%	98%	0%	0%	0%
δCu	0%	0%	98%	2%	0%
δT_j	0%	0%	0%	100%	0%
δN_{tr} , δQ_m Nominal	0%	0%	0%	0%	100%

Les performances de ce classificateur sont plutôt bonnes : 98% des défauts δFA , δHP et δCu sont correctement localisés. Quelques décisions sont erronées, mais ces erreurs de classification peuvent être corrigées en augmentant la taille de la fenêtre W . Notez que les défauts δN_{tr} et δQ_m ne peuvent pas être localisés avec ce diagnostiqueur quand ils se produisent tôt.

Pour localiser ces défauts, il est nécessaire de déplacer la fenêtre de mesure $W = [150s : 450s]$.

La Figure IV.7 montre les résultats de la classification pour cette nouvelle fenêtre.

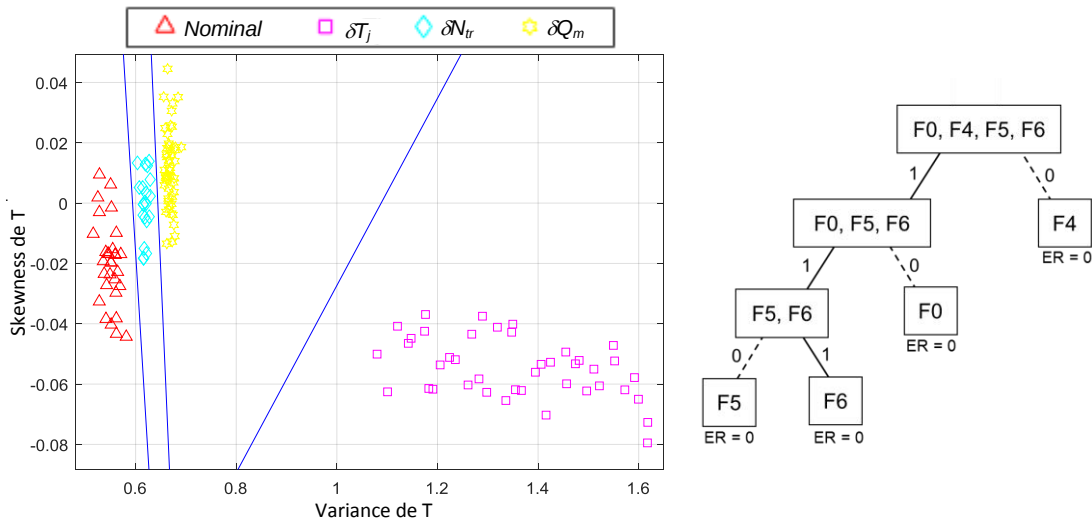


Figure IV.7. Diagnostic des défauts dans la fenêtre temporelle $W = [150s : 450s]$ pour un réacteur discontinu.

Pour cette série de simulations, les performances sont parfaites (Tableau IV.3), mais il convient de noter que ces performances peuvent se dégrader considérablement si le bruit augmente.

Tableau IV.3. Matrice de confusion dans le cas d'un réacteur discontinu pour les défauts détectés précocement δN_{tr} , δQ_m , δT_j avec $W = [150s : 450s]$.

	Nominal	δT_j	δN_{tr}	δQ_m
Nominal	100%	0%	0%	0%
δT_j	0%	100%	0%	0%
δN_{tr}	0%	0%	100%	0%
δQ_m	0%	0%	0%	100%

Les défauts δN_{tr} , δQ_m et δT_j peuvent survenir à tout moment et en particulier tardivement après le début de la réaction. L'instant où les défauts se produisent modifie les caractéristiques extraites dans le plan (variance, skewness). Pour cette raison, il devient nécessaire d'utiliser un ensemble de groupe de séparateurs linéaires et les diagrammes de décisions binaires qui soient indexés par le temps.

A titre d'exemple, la Figure IV.8 montre la classification des défauts pour la fenêtre temporelle $W = [450s : 750s]$.

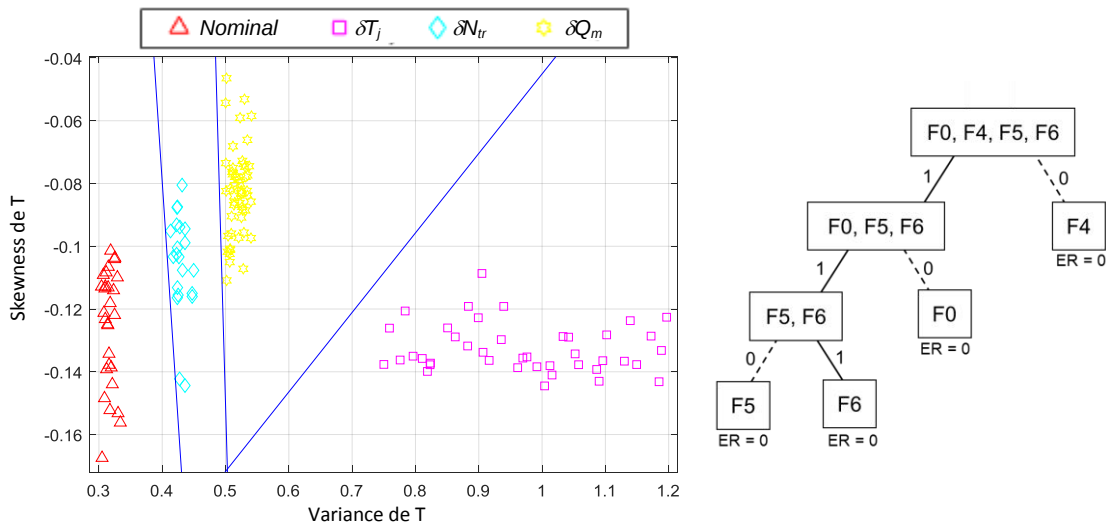


Figure IV.8. Diagnostic des défauts dans la fenêtre temporelle $W = [450s : 750s]$ pour un réacteur discontinu.

A nouveau, les performances sont parfaites pour l'ensemble des simulations considérées (Tableau IV.4).

Tableau IV.4. Matrice de confusion dans le cas d'un réacteur discontinu pour les défauts détectés tardivement δN_{tr} , δQ_m and δT_j avec $W = [450s : 750s]$.

	Nominal	δT_j	δN_{tr}	δQ_m
Nominal	100%	0%	0%	0%
δT_j	0%	100%	0%	0%
δN_{tr}	0%	0%	100%	0%
δQ_m	0%	0%	0%	100%

V.1.2. Validation expérimentale

Une validation expérimentale de la méthode de diagnostic des défauts proposée a également été effectuée. Une série de 27 expériences sous des conditions anormales a été menée dans le réacteur RC1 en mode discontinu. Le Tableau IV.5 montre les conditions de fonctionnement anormales avec les résultats de diagnostic de chaque défaut (voir Annexe IV, Figures IV.A1 à IV.A9). En raison du système de sécurité du réacteur RC1, le défaut F6 correspondant à la variation du débit du fluide caloporteur δQ_m n'a pas pu être testé.

Tableau IV.5. Résultats expérimentaux de diagnostic des défauts dans le cas d'un réacteur discontinu. X: signifie que le défaut n'est pas détecté

Défaut	Symbole	Condition nominale	Condition anormale	Date de défaut (s)	Résultat de diagnostic	Taille de la fenêtre W (s)	Essai
F1	δFA	2,5 mol.L ⁻¹	3 mol.L ⁻¹	Initiale	FA	[30s 330s]	1
			3,5 mol.L ⁻¹		FA	[30s 330s]	2
			4 mol.L ⁻¹		FA	[30s 330s]	3
F2	δHP	2,8 mol.L ⁻¹	3,5 mol.L ⁻¹	Initiale	HP	[30s 330s]	4
			4 mol.L ⁻¹		HP	[30s 330s]	5
			4,5 mol.L ⁻¹		HP	[30s 330s]	6
F3	δCu	0 mol.L ⁻¹	0,01 mol.L ⁻¹	Initiale	Cu	[30s 330s]	7
			0,03 mol.L ⁻¹		Cu	[30s 330s]	8
			0,06 mol.L ⁻¹		Cu	[30s 330s]	9

F4	δT_j	70 °C	72 °C	Initiale	T_j	[30s 330s]	10
				300	T_j	[350s 650s]	11
				600	T_j	[650s 950s]	12
			74 °C	Initiale	T_j	[30s 330s]	13
				300	T_j	[350s 650s]	14
				600	T_j	[650s 950s]	15
			76 °C	Initiale	T_j	[30s 330s]	16
				300	T_j	[350s 650s]	17
				600	T_j	[650s 950s]	18
F5	δN_{tr}	400 tr.min ⁻¹	200 tr.min ⁻¹	Initiale	X	X	19
				300	X	X	20
				600	X	X	21
			100 tr.min ⁻¹	Initiale	N_{tr}	[350s 650s]	22
				300	N_{tr}	[450s 750s]	23
				600	N_{tr}	[950s 1250s]	24
			50 tr.min ⁻¹	Initiale	N_{tr}	[350s 650s]	25
				300	N_{tr}	[450s 750s]	26
				600	N_{tr}	[950s 1250s]	27

Nous pouvons constater que chaque défaut détectée est correctement classé, à l'exception de quelques défauts de type δN_{tr} qui ne sont pas détectés. En calculant le taux de classification selon l'Éq. (IV.7) pour les 27 expériences, un taux de classification de 89% est obtenu.

$$\text{Taux de classification} = \frac{\sum \text{nombre de défauts bien localisés}}{\sum \text{nombre de défauts subis par le système}} \times 100 \quad (\text{IV.7})$$

V.2. Dans le cas d'un réacteur semi-continu

V.2.1. Simulation numérique

La méthode de diagnostic des défauts appliquée à un réacteur discontinu a montré de bons résultats de classification. Dans l'industrie, ce type de réacteur est souvent remplacé par un réacteur semi-continu ou continu dont l'exploitation est plus rentable. Afin de montrer le potentiel de notre approche sur d'autre type réacteur, la méthode de diagnostic a donc été

appliquée sur un réacteur semi-continu. Un ensemble de 310 simulations aléatoires a été prise en considération.

Les mêmes défauts que ceux présentés dans le cas du réacteur discontinu ont été étudiés à l'exception du défaut F1 (δFA) qui est remplacé par le défaut F1' (δF_{FA}) représentant un changement dans le débit d'ajout de l'acide formique. C'est un défaut de classe 1. Un bruit de mesure aléatoire uniforme d'amplitude 0,1 °C a aussi été pris en compte.

L'extraction des caractéristiques dans le cas du réacteur semi-continu est similaire à celle réalisée pour le réacteur discontinu. L'analyse des caractéristiques statistiques montre que la variance et le kurtosis de la température restent les paramètres les plus représentatifs des défauts pour ce diagnostiqueur. Le Tableau IV.6 indique les paramètres utilisés pour appliquer la méthode de diagnostic de défauts dans le cas du réacteur semi-continu.

Tableau IV.6. Paramètres de diagnostic des défauts pour le réacteur semi-continu.

Paramètres de diagnostic	Valeurs
Période d'échantillonnage	1s
Position p de la fenêtre de diagnostic W	30s 150s 750s
Taille K de la fenêtre de diagnostic W	300s

Les performances de la méthode de diagnostic pour les 310 simulations ont été évaluées en calculant la matrice de confusion (Tableaux IV.7, IV.8 et IV.9).

Six types de défauts sont considérés : 2 défauts de classe 0 (F2, F3) (i.e. δHP , δCu) et 4 défauts de classe 1 (F1', F4, F5, F6) (i.e. δF_{FA} , δT_j , δN_{tr} , δQ_m). La Figure IV.9 représente le diagramme de décisions binaires pour effectuer la classification, l'ensemble des séparateurs linéaires calculés lorsque les mesures sont collectées dans la fenêtre temporelle $W = [30s : 330s]$ et les points caractéristiques obtenus pour la série de simulations considérée.

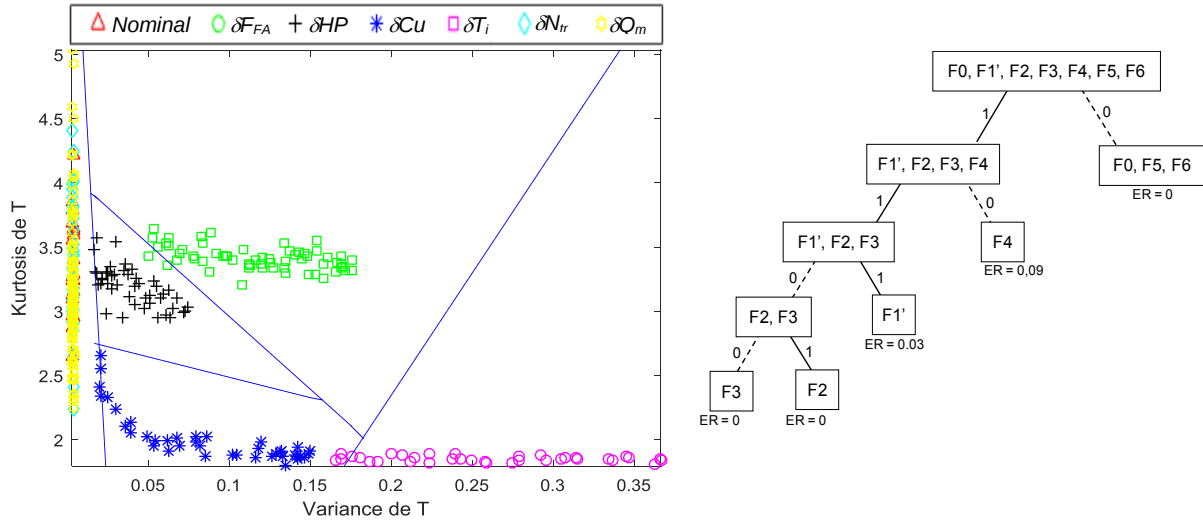


Figure IV.9. Diagnostic des défauts dans la fenêtre temporelle $W = [30s : 330s]$ pour un réacteur semi-continu.

Dans cette classification, seuls les défauts (F1', F2, F3, F4) ont été bien classés. Mais les défauts F5 et F6, et le comportement normal ne peuvent pas être séparés. Le Tableau IV.7 représente la matrice de confusion des résultats obtenus pour les défauts F1' à F4.

Tableau IV.7. Matrice de confusion dans le cas d'un réacteur semi-continu pour les défauts δF_{FA} , δHP , δCu , δT_j avec $W = [30s : 330s]$.

	δF_{FA}	δHP	δCu	δT_j	δN_{tr} , δQ_m Nominal
δF_{FA}	97%	0%	0%	0%	0%
δHP	3%	100%	0%	0%	0%
δCu	0%	0%	100%	9%	0%
δT_j	0%	0%	0%	91%	0%
δN_{tr} , δQ_m Nominal	0%	0%	0%	0%	100%

En général, la matrice de confusion montre que les défauts ont été bien classés par la méthode de diagnostic. Les défauts δHP et δCu sont correctement classés à 100%. De plus, 97% des défauts δF_{FA} et 91% des défauts δT_j sont bien classés.

Une proportion de 3% (respectivement 9%) des motifs avec un défaut de classe δHP (respectivement δCu) sont classés avec une mauvaise décision δF_{FA} (respectivement δT_j). Les

défauts δN_{tr} et δQ_m ne peuvent pas être localisés avec ce diagnostiqueur quand ils se produisent au démarrage de la réaction. Pour localiser ces défauts, il est nécessaire de déplacer la fenêtre de mesure.

La Figure IV.10 montre les résultats de la classification des défauts et le diagramme de décisions binaires pour une nouvelle fenêtre $W = [150s : 450s]$.

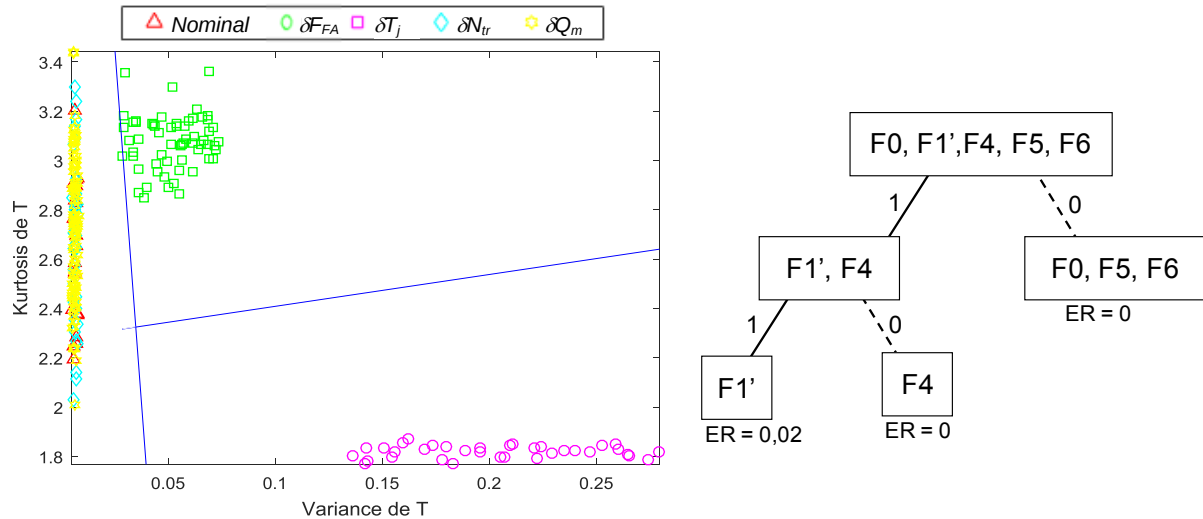


Figure IV.10. Diagnostic de défauts dans la fenêtre temporelle $W = [150s : 450s]$ pour un réacteur semi-continu.

Avec cette nouvelle fenêtre de classification, les défauts δN_{tr} et δQ_m restent non séparables. De plus les défauts δN_{tr} et δQ_m ne peuvent plus être séparés du fonctionnement normal. En revanche, nous remarquons d'après le Tableau IV.8 une amélioration des performances de classification pour les défauts δF_{FA} et δT_j

Tableau IV.8. Matrice de confusion dans le cas d'un réacteur semi-continu pour les défauts détectés précocement δF_{FA} , δT_j , δN_{tr} et δQ_m , avec $W = [150s : 450s]$.

	δF_{FA}	δT_j	$\delta N_{tr}, \delta Q_m$ Nominal
δF_{FA}	98%	0%	0%
δT_j	0%	100%	0%
$\delta N_{tr}, \delta Q_m$ Nominal	2%	0%	100%

Les défauts δF_{FA} , δT_j , δN_{tr} et δQ_m peuvent survenir à tout moment et en particulier tardivement après le début de la réaction. Pour isoler ces défauts, il est nécessaire de déplacer la fenêtre de mesure $W = [750s : 1050s]$. La Figure IV.11 montre la classification des défauts et le DDB utilisé dans cette classification pour la fenêtre $W = [750s : 1050s]$.

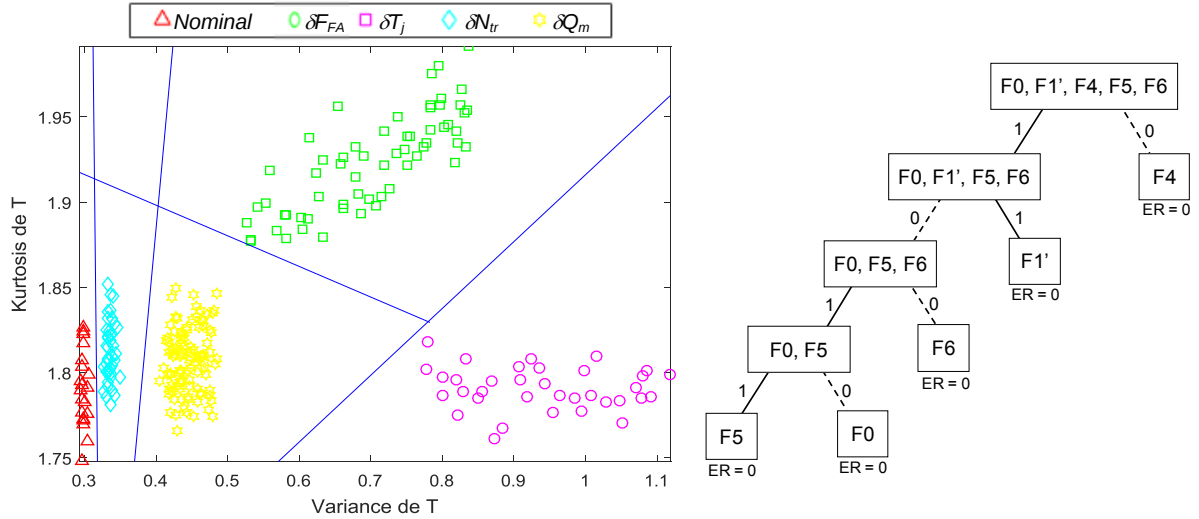


Figure IV.11. Diagnostic des défauts dans la fenêtre temporelle $W = [750s : 1050s]$ pour un réacteur semi-continu.

Avec cette nouvelle fenêtre, les défauts δF_{FA} , δT_j , δN_{tr} et δQ_m sont correctement classés et les performances du diagnostic sont parfaites pour l'ensemble de simulations considéré (Tableau IV.9).

Tableau IV.9. Matrice de confusion dans le cas d'un réacteur semi-continu pour les défauts détectés tardivement δF_{FA} , δT_j , δN_{tr} et δQ_m avec $W = [750s : 1050s]$.

	Nominal	δF_{FA}	δT_j	δN_{tr}	δQ_m
Nominal	100%	0%	0%	0%	0%
δF_{FA}	0%	100%	0%	0%	0%
δT_j	0%	0%	100%	0%	0%
δN_{tr}	0%	0%	0%	100%	0%
δQ_m	0%	0%	0%	0%	100%

V.2.2. Validation expérimentale

Une validation expérimentale de la méthode de diagnostic a aussi été réalisée pour le réacteur semi-continu. Une série de 18 expériences sous des conditions anormales a été menée dans le réacteur RC1 utilisé en mode semi-continu. Le Tableau IV.10 montre les conditions de fonctionnement anormales avec les résultats de diagnostic de chaque défaut (voir Annexe IV, Figures IV.A10 à IV.A16). En raison du système de sécurité du réacteur RC1, le défaut F6 correspondant à la variation du débit de fluide caloporteur δQ_m n'a pas pu être testé.

Tableau IV.10. Résultats expérimentaux de diagnostic des défauts pour données expérimentales dans le réacteur semi-continu. X: signifie que le défaut n'est pas détecté.

Défaut	Symbole	Condition nominale	condition anormale	Date de défaut (s)	Résultat de diagnostic	Taille de la fenêtre W (s)	Essai
F1'	δF_{FA}	0,010 L.min ⁻¹	0,013 L.min ⁻¹	Initiale	F_{FA}	[30s 330s]	1
				300	F_{FA}	[350s 650s]	2
			0,016 L.min ⁻¹	Initiale	F_{FA}	[30s 330s]	3
				300	F_{FA}	[350s 650s]	4
F2	δHP	2,5 mol.L ⁻¹	3 mol.L ⁻¹	Initiale	HP	[30s 330s]	5
			3,5 mol.L ⁻¹		HP	[30s 330s]	6
F3	δCu	0 mol.L ⁻¹	0,01 mol.L ⁻¹	Initiale	Cu	[30s 330s]	7
			0,03 mol.L ⁻¹		Cu	[30s 330s]	8
F4	δT_j	70 °C	72 °C	Initiale	T_j	[30s 330s]	9
				300	T_j	[350s 650s]	10
			74 °C	Initiale	T_j	[30s 330s]	11
				300	T_j	[350s 650s]	12
F5	δN_{tr}	400 tr.min ⁻¹	200 tr.min ⁻¹	Initiale	X	X	13
				300	X	X	14
			100 tr.min ⁻¹	Initiale	N_{tr}	[750s 1050s]	15
				300	N_{tr}	[750s 1050s]	16
			50 tr.min ⁻¹	Initiale	N_{tr}	[750s 1050s]	17
				300	N_{tr}	[750s 1050s]	18

Les résultats de diagnostic sont présentés dans le Tableau IV.10. Chaque défaut détecté est correctement classé, à l'exception de quelques défauts δN_{tr} non détectées en raison de sa faible influence sur le comportement thermique de la réaction. En calculant le taux de classification selon l'Éq. (IV.7) pour les 18 expériences, un bon taux de classification de 89% a été trouvé.

VI. Conclusion

Une méthode de diagnostic a été proposée. Celle-ci est compatible avec la méthode de détection présentée dans le chapitre précédent. Le but du diagnostic est de localiser les défauts détectés parmi six classes de défauts candidats. La méthode proposée se caractérise par une utilisation combinée d'un ensemble de groupes de séparateurs linéaires et de diagrammes de décisions binaires, indexés par le temps. Les dates de détection sont utilisées pour sélectionner correctement le groupe de séparateurs adéquat.

La méthode a été validée par simulation et par des expériences sur la réaction de perhydrolyse de l'acide formique dans un réacteur discontinu et semi-continu. Les résultats obtenus ont démontré un taux de séparabilité élevé en simulation comme dans le cas de la validation expérimentale à l'exception des défauts agissant sur l'agitateur qui affectent faiblement et lentement la réaction. Ces performances sont maintenues lorsque le réacteur discontinu est remplacé par un réacteur semi-continu. Les décisions erronées notamment pour les défauts qui se produisent au démarrage, sont corrigées par une translation de la fenêtre de mesure W .

Conclusion générale

Au cours des dernières décennies, de graves événements industriels se sont produits en France et dans le monde. L'incendie survenu dans l'usine Lubrizol de Rouen en septembre dernier est le dernier exemple en date qui motive notre effort de recherche. A l'issue de cette thèse les conclusions principales que nous avons obtenues sont les suivantes :

Premièrement, pour prévenir de tels événements, il est essentiel d'identifier et d'analyser en profondeur les événements passés en exploitant des bases de données sur les événements. Dans notre étude, nous avons pris le cas de l'industrie chimique française. En se basant sur la base de données ARIA, 169 événements ont été analysés pendant la période allant de 1974 à 2014. Les principaux résultats obtenus montrent que 25% de ces événements sont dus à des emballements thermiques. Afin de bien analyser ces événements, une deuxième étude a été réalisée uniquement sur les événements d'emballements thermiques en France entre 1988 et 2013. Toujours en se basant sur la base de données ARIA, 43 événements ont été analysés. Les résultats trouvés ont montré que le risque d'emballement thermique était particulièrement élevé (53,5%) pour les réactions de polymérisation et de décomposition où les erreurs de l'opérateur restent la cause principale de l'emballement thermique.

Deuxièmement, pour mettre en place des moyens efficaces de prévention, une compréhension fine des procédés mis en œuvre est indispensable. Le modèle cinétique et thermique de la réaction de perhydrolyse de l'acide formique par le peroxyde d'hydrogène (HP) a été présenté. Ce modèle cinétique contient la synthèse de l'acide peroxyformique (PFA) ainsi que ses deux voies de décomposition. Cependant, le modèle semble incomplet au niveau sécurité car la décomposition du peroxyde d'hydrogène (HP) n'a pas été prise en considération. Par conséquent, ce modèle a été complété par la modélisation cinétique et thermique de la réaction de décomposition de HP. La décomposition spontanée de HP sous l'effet de la température et sa décomposition en présence du catalyseur CuSO_4 (II) ont été étudiées. Les constantes cinétiques et thermodynamiques ont été estimées, et le modèle obtenu a été validé expérimentalement.

Troisièmement, une méthode de détection précoce des défauts est nécessaire pour prévenir les incidents liés à l'emballement thermique. Une méthode de détection en ligne, basée sur le modèle de connaissance développé auparavant, est proposée. Cette méthode utilise des seuils dynamiques pour la détection des défauts et la collecte de mesures issues du capteur de température en vue d'un diagnostic. Six types de défauts dus à des erreurs de l'opérateur ont été considérés et la méthode a été validée par simulations numériques et expérimentales sur la

réaction de perhydrolyse de l'acide formique dans le réacteur RC1 en mode discontinu et semi-continu. Les résultats obtenus montrent une détection précoce de défauts avec une performance satisfaisante de la méthode pour la majorité des défauts. Une baisse des performances est cependant constatée pour les défauts ayant une influence faible sur le comportement thermique en particulier au début de la réaction, ce qui devra guider notre réflexion à l'avenir pour améliorer la méthode.

Quatrièmement, une méthode de diagnostic précoce des défauts est aussi nécessaire car elle permet d'aider les services de secours qui interviennent immédiatement après l'incident. Une méthode de diagnostic en ligne, basée sur un modèle de connaissance a donc été proposée. La méthode utilise un ensemble de classificateurs et de diagrammes de décisions binaires indexés par le temps. Le temps de détection a été utilisé pour sélectionner correctement l'ensemble des classificateurs adéquats. La réaction de synthèse de l'acide peroxyformique est considérée pour valider la méthode proposée. Les résultats de diagnostic ont démontré un taux de séparabilité élevé pour les défauts considérés.

La procédure de détection et diagnostic des défauts dans les systèmes chimiques que nous avons développés peut être complétée par :

- Amélioration de la méthode de détection et de diagnostic pour les défauts ayant une influence faible sur le comportement thermique de la réaction à savoir le nombre de tour d'agitation et débit de fluide caloporteur.
- Prise en compte des défauts multiples.
- Tenir en compte des autres causes d'emballement thermique.

Ensuite l'approche de détection et de diagnostic des défauts peut être suivie par plusieurs méthodes de gestion de risques, à titre d'exemple nous suggérons :

- Développement des méthodes de contrôle en ligne qui permettent au système de fonctionner en mode dégradé et de reprendre rapidement ses fonctionnalités normales.
- La mise en place de barrières de sécurité qui réduisent la propagation des défauts lorsque des menaces d'emballement thermique surviennent.

Références

A

- Ait Aissa, K., Zheng, J.L., Estel, L., Leveneur, S., 2016. Thermal Stability of Epoxidized and Carbonated Vegetable Oils. *Org. Process Res. Dev.* 20, 948–953. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00040>
- Alcala, C.F., Dunia, R., Qin, S.J., 2012. Monitoring of Dynamic Processes with Subspace Identification and Principal Component Analysis. *IFAC Proceedings Volumes*, 8th IFAC Symposium on Fault Detection, Supervision and Safety of Technical Processes 45, 684–689. <https://doi.org/10.3182/20120829-3-MX-2028.00238>
- Ale, B.J.M., Kluin, M.H.A., Koopmans, I.M., 2017. Safety in the Dutch chemical industry 40 years after Seveso. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 47, 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2017.03.018>
- Alileche, N., Cozzani, V., Reniers, G., Estel, L. 2015. Thresholds for Domino Effects and Safety Distances in the Process Industry: a Review of Approaches and Regulations. *Reliability Engineering & System Safety*, 143, 74–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.res.2015.04.007>
- Alileche, N., Olivier, D., Estel, L., Cozzani, V., 2017. Analysis of domino effect in the process industry using the event tree method. *Safety Science*. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2015.12.028>
- Al-shanini, A., Ahmad, A., Khan, F., 2014. Accident modelling and analysis in process industries. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 32, 319–334. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.09.016>
- Ammiche, M., Kouadri, A., Bensmail, A., 2018. A Modified Moving Window dynamic PCA with Fuzzy Logic Filter and application to fault detection. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 177, 100–113. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2018.04.012>
- Antonioni, G., Spadoni, G., Cozzani, V., 2009. Application of domino effect quantitative risk assessment to an extended industrial area. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Quantitative Risk Analysis - Special issue devoted to Norberto Piccinini* 22, 614–624. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2009.02.012>
- ARIA, 2016. Retour d'expérience sur accidents technologiques. URL <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/>
- Aris, R., 1969, *Elementary Chemical Reactor Analysis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ

B

- Badreddine, A., Amor, N.B., 2010. A dynamic barriers implementation in Bayesian-based bow tie diagrams for risk analysis, in: ACS/IEEE International Conference on Computer Systems and Applications - AICCSA 2010, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1109/AICCSA.2010.5587003>
- Balasubramanian, S.G., Louvar, J.F., 2002. Study of major accidents and lessons learned. *Proc. Safety Prog.* 21, 237–244. <https://doi.org/10.1002/prs.680210309>
- Balland, L., Mouhab, N., Alexandrova, S., Cosmao, J.-M., Estel, L., 1999. Determination of Kinetic and Energetic Parameters of Chemical Reactions in a Heterogeneous Liquid/Liquid System. *Chemical Engineering & Technology* 22, 321–329. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199904\)22:4<321::AID-CEAT 321>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199904)22:4<321::AID-CEAT 321>3.0.CO;2-8)
- Balland, L., Mouhab, N., Cosmao, J.M., Estel, L., 2002. Kinetic Parameter estimation of solvent-free reactions: application to esterification of acetic anhydride by methanol. *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 41, N°5, pp. 395-402. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00164-7)
- Ballesteros-Moncada, H., Herrera-López, E.J., Anzures-Marín, J., 2015. Fuzzy model-based observers for fault detection in CSTR. *ISA Transactions* 59, 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.isatra.2015.10.006>
- Baybutt, P., 2015. A critique of the Hazard and Operability (HAZOP) study. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 33, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.11.010>
- Baybutt, P., 2014. The use of risk matrices and risk graphs for SIL determination. *Process Safety Progress* 33, 179–182. <https://doi.org/10.1002/prs.11627>
- Benkouider, A.M., Buvat, J.C., Cosmao, J.M., Saboni, A., 2009. Fault detection in semi-batch reactor using the EKF and statistical method. *J. Loss Prev. Process Ind.* 22, 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2008.11.006>
- Benkouider, A.M., Kessas, R., Yahiaoui, A., Buvat, J.C., Guella, S., 2012. A hybrid approach to faults detection and diagnosis in batch and semi-batch reactors by using EKF and neural network classifier. *J. Loss Prev. Process Ind.* 25, 694–702. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2012.03.005>

- Bhattacharya, A., 2005. A general kinetic model framework for the interpretation of adiabatic calorimeter rate data. *Chemical Engineering Journal* 110, 67–78. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.05.003>
- Bin Shams, M.A., Budman, H.M., Duever, T.A., 2011. Fault detection, identification and diagnosis using CUSUM based PCA. *Chem. Eng. Sci.* 66, 4488–4498. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.05.028>
- Burelbach, J.P., 2000. Advanced Reactive System Screening Tool (ARSST). North American Thermal Analysis Society, 28th Annual Conference, Orlando, États-Unis

C

- Cacciabue, P.C., 2000. Human factors impact on risk analysis of complex systems. *Journal of Hazardous Materials* 71, 101–116. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00074-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00074-6)
- Campanella, A., Fontanini, C., Baltanás, M.A., 2008. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ. *Chemical Engineering Journal* 144, 466–475. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.016>
- Casson, V. Battaglia, E. Maschio, G., 2012. Hydrogen Peroxide Decomposition Analysis by Screening Calorimetry Technique. *Chem. Eng. Trans.* 26, 27. <https://doi.org/10.3303/CET1226005>
- Casson, V., Maschio, G., 2012. Screening Analysis for Hazard Assessment of Peroxides Decomposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 7526–7535. <https://doi.org/10.1021/ie201690n>
- Casson Moreno, V., Cozzani, V., 2015. Major accident hazard in bioenergy production. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 35, 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.04.004>
- Casson Moreno, V., Papasidero, S., Scarponi, G.E., Guglielmi, D., Cozzani, V., 2016. Analysis of accidents in biogas production and upgrading. *Renewable Energy, Special Issue: Biogas as a Renewable Fuel* 96, 1127–1134. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.10.017>
- Chang, S.Y., Lin, C.R., Chang, C.-T., Yu, S.W., 2001. On-Line Fault Diagnosis Using Dynamic Fault Tree. *IFAC Proc. Vol., 4th IFAC Workshop on On-Line Fault Detection and Supervision in the Chemical Process Industries 2001, Jeju Island, Korea, 2001* 34, 167–172. [https://doi.org/10.1016/S1474-6670\(17\)33586-3](https://doi.org/10.1016/S1474-6670(17)33586-3)

- Chetouani, Y., Mouhab, N., Cosmao, J.-M., Estel, L., 2003. Dynamic model-based technique for detecting faults in a chemical reactor. *Process Safety Progress* 22, 183–190. <https://doi.org/10.1002/prs.680220308>
- Chen, G., Chui, C.K., 1991. A modified adaptive Kalman filter for real-time applications. *IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems* 27, 149–154. <https://doi.org/10.1109/7.68157>
- Chi, J.-H., Wu, S.-H., Shu, C.-M., 2009. Thermal explosion analysis of methyl ethyl ketone peroxide by non-isothermal and isothermal calorimetric applications. *Journal of Hazardous Materials* 171, 1145–1149. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.125>
- Cilliers, A.C., 2013. Benchmarking an expert fault detection and diagnostic system on the Three Mile Island accident event sequence. *Annals of Nuclear Energy* 62, 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2013.06.037>
- Ciriminna, R., Albanese, L., Meneguzzo, F., Pagliaro, M., 2016. Hydrogen Peroxide: A Key Chemical for Today's Sustainable Development. *ChemSusChem* 9, 3374–3381. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600895>
- Cornuéjols, A., Miclet, L., Barra, V., 2018. Apprentissage artificiel: Deep learning, concepts et algorithmes. Editions Eyrolles, France.
- Cozzani, V., Antonioni, G., Landucci, G., Tugnoli, A., Bonvicini, S., Spadoni, G., 2014. Quantitative assessment of domino and NaTech scenarios in complex industrial areas. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries, European Process Safety Pioneers* 28, 10–22. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2013.07.009>
- Cozzani, V., Campedel, M., Renni, E., Krausmann, E., 2010. Industrial accidents triggered by flood events: Analysis of past accidents. *Journal of Hazardous Materials* 175, 501–509. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.033>
- Crowl, D.A., Louvar, J.F., 2001. *Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications*. Pearson Education. Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, U.S.A

D

- Dakkoune, A., Hassimi, L.V., Leveneur, S., Estel, L., Lefebvre, D., 2018. Model-based fault detection and isolation for chemical processes: Application to the prevention of thermal runaway, in: *2018 IEEE Symposium Series on Computational Intelligence (SSCI)*, pp. 1352–1358. <https://doi.org/10.1109/SSCI.2018.8628709>

- Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Leveneur, S., Lefebvre, D., Estel, L., 2018a. Fault Detection in the Green Chemical Process: Application to an Exothermic Reaction. 1 67, 43–48. <https://doi.org/10.3303/CET1867008>
- Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Leveneur, S., Lefebvre, D., Estel, L., 2018b. Risk analysis of French chemical industry. *Safety Science* 105, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2018.02.003>
- Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Leveneur, S., Lefebvre, D., Estel, L., 2019. Analysis of thermal runaway events in French chemical industry. *J. Loss Prev. Process Ind.* 62, 103938. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2019.103938>
- D’Ans, J., Frey, W., 1913. Untersuchungen über die Bildung von Persäuren aus organischen Säuren und Hydroperoxyd. *Zeitschrift für anorganische Chemie* 84, 145–164. <https://doi.org/10.1002/zaac.19130840114>
- De Dianous, V., Fiévez, C., 2006. ARAMIS project: A more explicit demonstration of risk control through the use of bow-tie diagrams and the evaluation of safety barrier performance. *Journal of Hazardous Materials, Outcome of the ARAMIS Project: Accidental Risk Assessment Methodology for Industries in the Framework of the SEVESO II Directive* 130, 220–233. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.010>
- Delvosalle, C., Fievez, C., Pipart, A., Debray, B., 2006. ARAMIS project: A comprehensive methodology for the identification of reference accident scenarios in process industries. *Journal of Hazardous Materials, Outcome of the ARAMIS Project: Accidental Risk Assessment Methodology for Industries in the Framework of the SEVESO II Directive* 130, 200–219. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.005>
- Delvosalle, C., Fiévez, C., Pipart, A., Fabrega, J.C., Planas, E., Christou, M., Mushtaq, F., 2005. Identification of reference accident scenarios in SEVESO establishments. *Reliability Engineering & System Safety, Selected papers from ESREL 2003* 90, 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.res.2004.11.003>
- Delvosalle, C., Fiévez, C., Pipart, A. Deliverable D.1.C., 2004. ARAMIS project risk matrix: Report presenting the final version of the Methodology for the Identification of Reference Accident Scenarios. Mons.
- Di Maio, F., Bandini, A., Damato, M., Zio, E., 2018. A Regional Sensitivity Analysis-based Expert System for safety margins control. *Nuclear Engineering and Design* 330, 400–408. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2018.01.002>

- Di Padova, A., Tugnoli, A., Cozzani, V., Barbaresi, T., Tallone, F., 2011. Identification of fireproofing zones in Oil&Gas facilities by a risk-based procedure. *Journal of Hazardous Materials* 191, 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.043>
- Di Serio, M., Russo, V., Santacesaria, E., Tesser, R., Turco, R., Vitiello, R., 2017. Liquid–Liquid–Solid Model for the Epoxidation of Soybean Oil Catalyzed by Amberlyst-16. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 12963–12971. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00881>
- Dinda, S., Patwardhan, A.V., Goud, V.V., Pradhan, N.C., 2008. Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Bioresource Technology* 99, 3737–3744. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.015>
- Dream, R. F. 1999. Heat transfer in agitated jacketed vessels. *Chemical Engineering*, 90–96
- Du, Y., Du, D., 2018. Fault detection and diagnosis using empirical mode decomposition based principal component analysis. *Comput. Chem. Eng.* 115, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2018.03.022>
- Duh, Y.-S., Kao, C.-S., Lee, C., Yu, S.W., 1997. Runaway Hazard Assessment of Cumene Hydroperoxide From the Cumene Oxidation Process. *Process Safety and Environmental Protection* 75, 73–80. <https://doi.org/10.1205/095758297528832>

E

- Ebrahimi, F., Kolehmainen, E., Laari, A., Haario, H., Semenov, D., Turunen, I., 2012. Determination of kinetics of percarboxylic acids synthesis in a microreactor by mathematical modeling. *Chemical Engineering Science* 71, 531–538. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.11.028>
- Ebrahimi, F., Kolehmainen, E., Oinas, P., Hietapelto, V., Turunen, I., 2011. Production of unstable percarboxylic acids in a microstructured reactor. *Chemical Engineering Journal*, Special Issue - IMRET 11: 11th International Conference on Microreaction Technology 167, 713–717. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.091>
- Edwards, D.W., Lawrence, D., 1993. Assessing the inherent safety of chemical process routes: is there a relation between plant cost and inherent safety? *Trans. IChemE (Process Safety Environ. Prot.)* 71B, 252–258.

F

- Fadda, G., Chebeir, J., Salas, S.D., Romagnoli, J.A., 2019. Joint dynamic data reconciliation/parameter estimation: Application to an industrial pyrolysis reactor. *Applied Thermal Engineering* 158, 113726. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.113726>

- Fauske, H.K., 2006. Managing chemical reactivity—Minimum best practice. *Process Safety Progress* 25, 120–129. <https://doi.org/10.1002/prs.10126>
- Fei, Y., Sun, B., Zhang, F., Xu, W., Shi, N., Jiang, J., 2018. Inherently safer reactors and procedures to prevent reaction runaway. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Special Issue for the 10th International Symposium on Catalysis in Multiphase Reactors (CAMURE-10) and the 9th International Symposium on Multifunctional Reactors (ISMR-9) 26, 1252–1263. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.03.017>
- Fezai, R., Mansouri, M., Taouali, O., Harkat, M.F., Bouguila, N., 2018. Online reduced kernel principal component analysis for process monitoring. *Journal of Process Control* 61, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2017.10.010>
- Filippis, P.D., Scarsella, M., Verdone, N., 2009. Peroxyformic Acid Formation: A Kinetic Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 1372–1375. <https://doi.org/10.1021/ie801163j>
- Flaus, J. M., 2013. Analyse des risques des systèmes de production industriels et de services : Aspects technologiques et humains. Hermes science publ, Paris
- Frank, P.M., 1990. Fault diagnosis in dynamic systems using analytical and knowledge-based redundancy: A survey and some new results. *Automatica* 26, 459–474. [https://doi.org/10.1016/0005-1098\(90\)90018-D](https://doi.org/10.1016/0005-1098(90)90018-D)
- Frank, P.M., Ding, X., 1997. Survey of robust residual generation and evaluation methods in observer-based fault detection systems. *Journal of Process Control* 7, 403–424. [https://doi.org/10.1016/S0959-1524\(97\)00016-4](https://doi.org/10.1016/S0959-1524(97)00016-4)

G

- Gelb, A. 1974. *Applied Optimal Estimation*. The M.I.T. Press, U.S.A
- Gertler, J., 1997. Fault detection and isolation using parity relations. *Control Engineering Practice* 5, 653–661. [https://doi.org/10.1016/S0967-0661\(97\)00047-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0661(97)00047-6)
- Gertler, J., Singer, D., 1990. A new structural framework for parity equation-based failure detection and isolation. *Automatica* 26, 381–388. [https://doi.org/10.1016/0005-1098\(90\)90133-3](https://doi.org/10.1016/0005-1098(90)90133-3)
- Gnecco, S., Pooley, A., Krause, M., 1996. Epoxidation of low-molecular-weight Euphorbia lactiflora natural rubber with “in situ” formed performic acid. *Polymer Bulletin* 37, 609–615. <https://doi.org/10.1007/BF00296606>
- Goud, V.V., Patwardhan, A.V., Dinda, S., Pradhan, N.C., 2007. Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange

- resin. Chemical Engineering Science 62, 4065–4076.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.04.038>
- Gomez, M.R., Casper, S., Smith, E.A., 2008. The CSB Incident Screening Database: Description, summary statistics and uses. Journal of Hazardous Materials, in : 2006 Annual Symposium of the Mary Kay O'Connor Process Safety Center 159, 119–129.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.122>
- Gowland, R., 2006. The accidental risk assessment methodology for industries (ARAMIS)/layer of protection analysis (LOPA) methodology: A step forward towards convergent practices in risk assessment? Journal of Hazardous Materials, Outcome of the ARAMIS Project: Accidental Risk Assessment Methodology for Industries in the Framework of the SEVESO II Directive 130, 307–310.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.007>
- Greenspan, F.P., 1946. The Convenient Preparation of Per-acids. J. Am. Chem. Soc. 68, 907–907. <https://doi.org/10.1021/ja01209a502>
- Grossel, S.S., 2002. Learning from accidents: Trevor Kletz; Gulf Professional Publishing, Oxford, UK and Boston, MA, pp. 345

H

- Haario, H, 2001. MODEST-User's Guide; ProfmathOy: Helsinki, Finland.
- Haber Fritz, Weiss Joseph, Pope William Jackson, 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences 147, 332–351.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>
- Hage, R., Lienke, A., 2006. Applications of Transition-Metal Catalysts to Textile and Wood-Pulp Bleaching. Angewandte Chemie International Edition 45, 206–222.
<https://doi.org/10.1002/anie.200500525>
- Harkat, M.-F., Mansouri, M., Nounou, M., Nounou, H., 2019. Fault detection of uncertain nonlinear process using interval-valued data-driven approach. Chemical Engineering Science 205, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.11.063>
- Hemmatian, B., Abdolhamidzadeh, B., Darbra, R.M., Casal, J., 2014. The significance of domino effect in chemical accidents. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 29, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.01.003>

Huang, C.-C., Peng, J.-J., Wu, S.-H., Hou, H.-Y., You, M.-L., Shu, C.-M., 2010. Effects of cumene hydroperoxide on phenol and acetone manufacturing by DSC and VSP2. *J Therm Anal Calorim* 102, 579–585. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0953-z>

I

Insee, 2017. Institut national de la statistique et des études économiques. URL <https://www.insee.fr/fr/information/2417794>

INERIS, 2016. L’Institut National de l’EnviRonnement Industriel et des RisqueS. URL <http://www.ineris.fr/>

Isermann, R., 2006. Fault-Diagnosis Systems: An Introduction from Fault Detection to Fault Tolerance. Springer Science & Business Media, UK

ISO 17776, 2000. Petroleum and Natural Gas Industries – Offshore Production Installations – Guidelines on Tools and Techniques for Hazard Identification and Risk Assessment, first ed.

ISO 31010, 2010. Risk Management - risk assessment techniques. 2010E, IEC/ISO 31010:2010.

J

Jana, A.K., 2012. Process Simulation and Control Using Aspen, 2 edition. ed. PHI Learning, New Delhi, USA

Jazwinski, A. H., 1970. Stochastic Process and Filtring Theory, vol. 64 of Mathematics in Science and Engineering. Academic Press

Jia, F., Martin, E.B., Morris, A.J., 2000. Non-linear principal components analysis with application to process fault detection. *International Journal of Systems Science* 31, 1473–1487. <https://doi.org/10.1080/00207720050197848>

Jiang, Jiajia, Jiang, Juncheng, Wang, Z., Pan, Y., 2016a. Thermal runaway criterion for chemical reaction systems: A modified divergence method. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 40, 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.12.024>

Jiang, Jiajia, Yang, J., Jiang, Juncheng, Pan, Y., Yu, Y., Zhou, D., 2016b. Numerical simulation of thermal runaway and inhibition process on the thermal polymerization of styrene. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 44, 465–473. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2016.10.017>

K

- Kabbaj, N., Doncescu, A., Aguilar-Martin, J., 2009. Parity Relations based on elimination theory for Fault Detection in a bioprocess. IFAC Proceedings Volumes, 7th IFAC Symposium on Fault Detection, Supervision and Safety of Technical Processes 42, 1270–1275. <https://doi.org/10.3182/20090630-4-ES-2003.00208>
- Khakzad, N., Khan, F., Amyotte, P., 2013. Dynamic safety analysis of process systems by mapping bow-tie into Bayesian network. Process Safety and Environmental Protection 91, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.01.005>
- Khakzad, N., Landucci, G., Cozzani, V., Reniers, G., Pasman, H., 2018. Cost-effective fire protection of chemical plants against domino effects. Reliability Engineering & System Safety 169, 412–421. <https://doi.org/10.1016/j.ress.2017.09.007>
- Khan, F., Rathnayaka, S., Ahmed, S., 2015. Methods and models in process safety and risk management: Past, present and future. Process Safety and Environmental Protection 98, 116–147. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.07.005>
- Khan, F.I., Abbasi, S.A., 2001. Risk analysis of a typical chemical industry using ORA procedure. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 14, 43–59. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(00\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(00)00006-1)
- Khan, F.I., Abbasi, S.A., 1999. Major accidents in process industries and an analysis of causes and consequences. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 12, 361–378. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(98\)00062-X](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(98)00062-X)
- Khan, Faisal I., Abbasi, S.A., 1998a. Multivariate hazard identification and ranking system. Proc. Safety Prog. 17, 157–170. <https://doi.org/10.1002/prs.680170303>
- Khan, Faisal I., Abbasi, S.A., 1998b. Techniques and methodologies for risk analysis in chemical process industries. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 11, 261–277. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(97\)00051-X](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(97)00051-X)
- Khan, F.I., Amyotte, P.R., 2004. Integrated inherent safety index (I2SI): A tool for inherent safety evaluation. Proc. Safety Prog. 23, 136–148. <https://doi.org/10.1002/prs.10015>
- Khoumeri, B., Balbi, N., Leoni, E., Chiaramonti, N., Balbi, J. H., 2000. The Decomposition of Hydrogen Peroxide. A non-linear dynamic model. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 59, 901–911. <https://doi.org/10.1023/A:1010130510308>
- Kirchsteiger, C., 1999. Trends in accidents, disasters and risk sources in Europe. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 12, 7–17. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(98\)00033-3](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(98)00033-3)

- Kohcielnny, J.M., 1999. Application of Fuzzy Logic for Fault Isolation in a Three-Tank System. IFAC Proceedings Volumes, 14th IFAC World Congress 1999, Beijing, Chia, 32, 7754–7759. [https://doi.org/10.1016/S1474-6670\(17\)57323-1](https://doi.org/10.1016/S1474-6670(17)57323-1)
- Koskinen, H., Leveneur, S., Sundquist, A., Musakka, N., Salmi, T., Renvall, I., 2010. Functionality of Poly(α -Hydroxyacrylic Acid) as H₂O₂ Stabilising Agent. *Oxid. Commun.* 33, 258.

L

- Lathi, P.S., Mattiasson, B., 2007. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. *Applied Catalysis B: Environmental* 69, 207–212. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.016>
- Lee, J.-M., Yoo, C., Choi, S.W., Vanrolleghem, P.A., Lee, I.-B., 2004. Nonlinear process monitoring using kernel principal component analysis. *Chemical Engineering Science* 59, 223–234. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.09.012>
- Lees, Frank P., 1980. Loss prevention in the process industries hazard identification assessment and control. Volume 1 Technology & Engineering. ISBN:9780123971890
- Lenoble, C., Durand, C., 2011. Introduction of frequency in France following the AZF accident. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Frequency in Risk Assessment* 24, 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2010.09.003>
- Leveneur, S., Thönes, M., Hébert, J.-P., Taouk, B., Salmi, T., 2012. From Kinetic Study to Thermal Safety Assessment: Application to Peroxyformic Acid Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 13999–14007. <https://doi.org/10.1021/ie3017847>
- Leveneur, S., Vernieres-Hassimi, L., Salmi, T., 2016. Mass & energy balances coupling in chemical reactors for a better understanding of thermal safety. *Education for Chemical Engineers* 16, 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.ece.2016.06.002>
- Leveneur, S., Zheng, J., Taouk, B., Burel, F., Wärnå, J., Salmi, T., 2014. Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid–liquid reaction system: Application to vegetable oils epoxidation by peroxycarboxylic acid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, 1449–1458. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.01.015>
- Luo, Y., Kustin, K., Epstein, I.R., 1988. Systematic design of chemical oscillators. 44. Kinetics and mechanism of hydrogen peroxide decomposition catalyzed by copper(2+) in alkaline solution. *Inorg. Chem.* 27, 2489–2496. <https://doi.org/10.1021/ic00287a023>

M

- Makino, R., 2016. Stock market responses to chemical accidents in Japan: An event study. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 44, 453–458. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2016.10.019>
- Malich, G., Braun, M., Loullis, P., Winder, C., 1998. Comparison of regulations concerning hazardous substances from an international perspective. *J. Hazard. Mater.* 62, 143–159. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(98\)00157-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(98)00157-5).
- Mannan, M. Lees', 2014. *Process Safety Essentials*; Butterworth–Heinemann: Oxford, U.K.
- Mannan, S., 2013. *Lees' Process Safety Essentials: Hazard Identification, Assessment and Control*. Butterworth-Heinemann.
- Maralla, Y., Sonawane, S., 2018. Process intensification using a spiral capillary microreactor for continuous flow synthesis of performic acid and it's kinetic study. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 125, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.01.009>
- Marco, E., Cuartielles, S., Peña, J.A., Santamaria, J., 2000. Simulation of the decomposition of di-cumyl peroxide in an ARSST unit. *Thermochimica Acta* 362, 49–58. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00587-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00587-6)
- Marzzacco, C.J., 1999. The Enthalpy of Decomposition of Hydrogen Peroxide: A General Chemistry Calorimetry Experiment. *J. Chem. Educ.* 76, 1517. <https://doi.org/10.1021/ed076p1517>
- Meel, A., O'Neill, L.M., Levin, J.H., Seider, W.D., Oktem, U., Keren, N., 2007. Operational risk assessment of chemical industries by exploiting accident databases. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 20, 113–127. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2006.10.003>
- Miljković, D., 2011. Fault detection methods: A literature survey, in: 2011 Proceedings of the 34th International Convention MIPRO, pp. 750–755.
- Mkpat, E., Reniers, G., Cozzani, V., 2018. Process safety education: A literature review. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 54, 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2018.02.003>
- Mlasi, B., Glasser, D., Hildebrandt, D., 2015. Kinetics of the Decomposition of Hydrogen Peroxide in Acidic Copper Sulfate Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 5589–5597. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00642>
- Monger, J.M., Redlich, O., 1956. Peroxysulfuric Acid And Peroxyformic Acid. Equilibrium And Formation Rate. *J. Phys. Chem.* 60, 797–799. <https://doi.org/10.1021/j150540a024>

Mošovský, V., Cvengrošová, Z., Kaszonyi, A., Králik, M., Hronec, M., 1996. Kinetics of Formation of Peroxyformic Acid. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 61, 1457–1463. <https://doi.org/10.1135/cccc19961457>

N

Nivolianitou, Z., Konstandinidou, M., Michalis, C., 2006. Statistical analysis of major accidents in petrochemical industry notified to the major accident reporting system (MARS). *Journal of Hazardous Materials* 137, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.042>

Nivolianitou, Z.S., Leopoulos, V.N., Konstantinidou, M., 2004. Comparison of techniques for accident scenario analysis in hazardous systems. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 17, 467–475. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2004.08.001>

Nomen, R., Sempere, J., Lerena, P., 1993. Heat flow reaction calorimetry under reflux conditions. *Thermochimica Acta* 225, 263–276. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80193-E](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80193-E)

Noyori, R., 2005. Pursuing practical elegance in chemical synthesis. *Chem. Commun.* 1807–1811. <https://doi.org/10.1039/B502713F>

O

Okoh, P., Haugen, S., 2014. A study of maintenance-related major accident cases in the 21st century. *Process Safety and Environmental Protection, Loss Prevention* 2013 92, 346–356. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.03.001>

Olivier-Maget, N., Hétreux, G., Le Lann, J.M., Le Lann, M.V., 2009. Model-based fault diagnosis for hybrid systems: Application on chemical processes. *Comput. Chem. Eng., Selected Papers from the 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE-18)* 33, 1617–1630. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2009.04.016>

Othman, M.R., Ali, M.W., Kamsah, M.Z., 2012. Process Fault Detection Using Hierarchical Artificial Neural Network Diagnostic Strategy. *Jurnal Teknologi* 46, 11–26. <https://doi.org/10.11113/jt.v46.301>

P

Papazoglou, I.A., Nivolianitou, Z., Aneziris, O., Christou, M., 1992. Probabilistic safety analysis in chemical installations. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 5, 181–191. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(92\)80022-Z](https://doi.org/10.1016/0950-4230(92)80022-Z)

- Perez-Benito, J.F., 2004. Reaction pathways in the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by copper(II). *Journal of Inorganic Biochemistry* 98, 430–438. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2003.10.025>
- Perez-Benito, J.F., 2001. Copper(II)-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide: Catalyst Activation by Halide Ions. *Monatshefte für Chemie* 132, 1477–1492. <https://doi.org/10.1007/s00706017000>
- Perrin, L., Gabas, N., Corriou, J.-P., Laurent, A., 2018. Promoting safety teaching: An essential requirement for the chemical engineering education in the French universities. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 54, 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2018.03.017>
- Pierri, F., Paviglianiti, G., Caccavale, F., Mattei, M., 2008. Observer-based sensor fault detection and isolation for chemical batch reactors. *Engineering Applications of Artificial Intelligence* 21, 1204–1216. <https://doi.org/10.1016/j.engappai.2008.02.002>
- Planas, E., Arnaldos, J., Darbra, R.M., Muñoz, M., Pastor, E., Vílchez, J.A., 2014. Historical evolution of process safety and major-accident hazards prevention in Spain. Contribution of the pioneer Joaquim Casal. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries, European Process Safety Pioneers* 28, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2013.04.005>
- Planas-Cuchi, E., Montiel, H., Casal, J., 1997. A Survey of the Origin, Type and Consequences of Fire Accidents in Process Plants and in the Transportation of Hazardous Materials. *Process Safety and Environmental Protection* 75, 3–8. <https://doi.org/10.1205/095758297528706>

Q

- Quantrille, T.E., Liu, Y.A., 2012. *Artificial Intelligence in Chemical Engineering*. Elsevier, USA.

R

- Ramesh, T.S., Davis, J.F., Schwenzer, G.M., 1992. Knowledge-based diagnostic systems for continuous process operations based upon the task framework. *Comput. Chem. Eng., An International Journal of Computer Applications in Chemical Engineering* 16, 109–127. [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(92\)80009-X](https://doi.org/10.1016/0098-1354(92)80009-X)
- Ramírez-Camacho, J.G., Carbone, F., Pastor, E., Bubbico, R., Casal, J., 2017. Assessing the consequences of pipeline accidents to support land-use planning. *Safety Science, Risk*

- analysis and land use planning: managing safety on the short and long range 97, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2016.01.021>
- Ramos, V.D., Derouet, D., Visconte, L.L.Y., 2003. Epoxidation of 4-methyloct-4-ene: identification of reaction products and kinetic study. *Polymer Testing* 22, 889–897. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00027-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00027-8)
- Rathnayaka, S., Khan, F., Amyotte, P., 2011. SHIPP methodology: Predictive accident modeling approach. Part I: Methodology and model description. *Process Safety and Environmental Protection* 89, 151–164. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2011.01.002>
- Reniers, G.L.L., Ale, B.J.M., Dullaert, W., Foubert, B., 2006. Decision support systems for major accident prevention in the chemical process industry: a developers' survey. *J. Loss Prev. Process Ind.* 19, 604–620. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2006.02.005>.
- Renni, E., Krausmann, E., Cozzani, V., 2010. Industrial accidents triggered by lightning. *Journal of Hazardous Materials* 184, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.118>
- Ribeiro, R.S., Silva, A.M.T., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., Gomes, H.T., 2013. The influence of structure and surface chemistry of carbon materials on the decomposition of hydrogen peroxide. *Carbon* 62, 97–108. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.001>
- Rich, S.H., Venkatasubramanian, V., Nasrallah, M., Matteo, C., 1989. Development of a diagnostic expert system for a whipped toppings process. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 2, 145–154. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(89\)80019-1](https://doi.org/10.1016/0950-4230(89)80019-1)
- Rossing, N.L., Lind, M., Jensen, N., Jørgensen, S.B., 2010. A functional HAZOP methodology. *Computers & Chemical Engineering* 34, 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2009.06.028>
- Rouvroye, J.L., van den Blik, E.G., 2002. Comparing safety analysis techniques. *Reliability Engineering & System Safety* 75, 289–294. [https://doi.org/10.1016/S0951-8320\(01\)00116-8](https://doi.org/10.1016/S0951-8320(01)00116-8)
- Rubio, M., Ramírez-Galicia, G., López-Nava, L.J., 2005. Mechanism formation of peracids. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 726, 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2005.02.076>

S

- Saada, R., Patel, D., Saha, B., 2015. Causes and consequences of thermal runaway incidents—Will they ever be avoided? *Process Safety and Environmental Protection, Bhopal 30th Anniversary* 97, 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.02.005>

- Sales, J., Mushtaq, F., Christou, M.D., Nomen, R., 2007. Study of Major Accidents Involving Chemical Reactive Substances: Analysis and Lessons Learned. *Process Safety and Environmental Protection* 85, 117–124. <https://doi.org/10.1205/psep06012>
- Sanders, R.E., 2015. *Chemical Process Safety: Learning from Case Histories*. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.
- Santacesaria, E., Russo, V., Tesser, R., Turco, R., Di Serio, M., 2017. Kinetics of Performic Acid Synthesis and Decomposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 12940–12952. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00593>
- Sarge, S. M., Höhne, G. W. H., Hemminger, W., 2014. In *Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*; Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany.
- Scott, P.D., Glasser, D., Nicol, M.J., 1977. Kinetics of dissolution of β -uranium trioxide in acid and carbonate solutions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1939–1946. <https://doi.org/10.1039/DT9770001939>
- Sengupta, A., Bandyopadhyay, D., van Westen, C.J., van der Veen, A., 2016. An evaluation of risk assessment framework for industrial accidents in India. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 41, 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.12.012>
- Shang, M., Noël, T., Su, Y., Hessel, V., 2017. Kinetic study of hydrogen peroxide decomposition at high temperatures and concentrations in two capillary microreactors. *AIChE Journal* 63, 689–697. <https://doi.org/10.1002/aic.15385>
- Shatynski, J.J., Hanesian, D., 1993. Adiabatic kinetic studies of the cytidine/acetic anhydride reaction by utilizing temperature versus time data. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 594–599. <https://doi.org/10.1021/ie00016a004>
- Shimizu, S., Imamura, Y., Ueki, T., 2014. Incompatibilities between N-Bromosuccinimide and Solvents. *Org. Process Res. Dev.* 18, 354–358. <https://doi.org/10.1021/op400360k>
- Sonnemans, P.J.M., Körvers, P.M.W., 2006. Accidents in the chemical industry: are they foreseeable? *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 19, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2005.03.008>
- Spain, J.C., Milligan, J.D., Downey, D.C., Slaughter, J.K., 1989. Excessive Bacterial Decomposition of H_2O_2 During Enhanced Biodegradation. *Groundwater* 27, 163–167. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1989.tb00436.x>
- Spicer Thomas O., Willey Ronald J., Crowl Daniel A., Smades Wendy, 2013. The safety and chemical engineering education committee—broadening the reach of chemical

- engineering process safety education. *Process Safety Progress* 32, 113–118.
<https://doi.org/10.1002/prs.11594>
 - Stoessel, F., 2008. *Thermal Safety of Chemical Processes: Risk Assessment and Process Design*. John Wiley & Sons, Germany.
 - Sun, B., Zhu, H., Jin, Y., Qiao, K., Xu, W., Jiang, J., 2019. Rapid Hydrogen Peroxide Decomposition Using a Microreactor. *Chemical Engineering & Technology* 42, 252–256. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800319>
 - Sun, X., Zhao, X., Du, W., Liu, D., 2011. Kinetics of Formic Acid-autocatalyzed Preparation of Performic Acid in Aqueous Phase. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 19, 964–971. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60078-5](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60078-5)
 - Swern, D., Billen, G.N., Findley, T.W., Scanlan, J.T., 1945. Hydroxylation of Monounsaturated Fatty Materials with Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1786–1789.
<https://doi.org/10.1021/ja01226a050>
- I**
- Tang, W., Sarvestani, M., Wei, X., Nummy, L.J., Patel, N., Narayanan, B., Byrne, D., Lee, H., Yee, N.K., Senanayake, C.H., 2009. Formation of 2-Trifluoromethylphenyl Grignard Reagent via Magnesium–Halogen Exchange: Process Safety Evaluation and Concentration Effect. *Org. Process Res. Dev.* 13, 1426–1430.
<https://doi.org/10.1021/op900040y>
 - Tatsuoka, T., Koga, N., 2013. Energy Diagram for the Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide. *J. Chem. Educ.* 90, 633–636. <https://doi.org/10.1021/ed400002t>
 - Tauseef, S.M., Abbasi, T., Abbasi, S.A., 2011. Development of a new chemical process-industry accident database to assist in past accident analysis. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 24, 426–431.
<https://doi.org/10.1016/j.jlp.2011.03.005>
 - Taveau, J., 2010. Risk assessment and land-use planning regulations in France following the AZF disaster. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, in: 2009 International Symposium of the Mary Kay O'Connor Process Safety Center 23, 813–823. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2010.04.003>
 - Theis, A.E., Burelbach, J.P., Askonas, C.F., 2009. Safely scale-up processes and accommodate recipe changes. *Process Safety Progress* 28, 135–140.
<https://doi.org/10.1002/prs.10287>

- Théron, F., Anxionnaz-Minvielle, Z., Cabassud, M., Gourdon, C., Tochon, P., 2014. Characterization of the performances of an innovative heat-exchanger/reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 82, 30–41. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.04.005>
- Thürlimann, C.M., Villez, K., 2017. Input estimation as a qualitative trend analysis problem. *Comput. Chem. Eng., In honor of Professor Rafiqul Gani* 107, 333–342. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.04.011>
- Tixier, J., Dusserre, G., Salvi, O., Gaston, D., 2002. Review of 62 risk analysis methodologies of industrial plants. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 15, 291–303. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(02\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(02)00008-6)
- Trambouze, P., Euzen, J.-P., 2002. *Les réacteurs chimiques; de la conception à la mise en oeuvre*. Ed. Technip, Paris.
- Trávníček, P., Kotek, L., Junga, P., Vítěz, T., Drápela, K., Chovanec, J., 2018. Quantitative analyses of biogas plant accidents in Europe. *Renewable Energy* 122, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.077>
- Tugnoli, A., Cozzani, V., Landucci, G., 2007. A consequence based approach to the quantitative assessment of inherent safety. *AIChE J.* 53, 3171–3182. <https://doi.org/10.1002/aic.11315>

U

- Ubrich, O., Srinivasan, B., Lerena, P., Bonvin, D., Stoessel, F., 2001. The use of calorimetry for on-line optimisation of isothermal semi-batch reactors. *Chemical Engineering Science* 56, 5147–5156. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00183-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00183-X)
- UIC, 2016. Union des Industries Chimiques. URL <http://www.uic.fr/>
- Uth, H.-J., 1999. Trends in major industrial accidents in Germany. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 12, 69–73. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(98\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(98)00039-4)

V

- Valdes, O.J.R., Moreno, V.C., Waldram, S.P., Véhot, L.N., Mannan, M.S., 2015. Experimental sensitivity analysis of the runaway severity of Dicumyl peroxide decomposition using adiabatic calorimetry. *Thermochimica Acta* 617, 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.07.016>
- Valdes, O.R., Moreno, V.C., Waldram, S., Véhot, L., Mannan, M.S., 2016. Runaway decomposition of dicumyl peroxide by open cell adiabatic testing at different initial

- conditions. *Process Safety and Environmental Protection* 102, 251–262. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.021>
- Vécho, L., Bigot, J.-P., Testa, D., Kazmierczak, M., Vicot, P., 2008. Runaway reaction of non-tempered chemical systems: Development of a similarity vent-sizing tool at laboratory scale. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 21, 359–366. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2008.01.005>
- Veedhi, S., Mishra, V., Kulkarni, S., Gorthi, R., 2014. Incident investigation on thermal instability of an intermediate using adiabatic calorimeter. *J Therm Anal Calorim* 115, 909–914. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3327-5>
- Veedhi, S., Sawant, A., 2013. Designing a safer process for the reaction of TFA with sodium borohydride in THF by calorimetric technique. *J Therm Anal Calorim* 111, 1093–1097. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2514-0>
- Venkatasubramanian, V., Rengaswamy, R., Yin, K., Kavuri, S.N., 2003. A review of process fault detection and diagnosis: Part I: Quantitative model-based methods. *Comput. Chem. Eng.* 27, 293–311. [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(02\)00160-6](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(02)00160-6)
- Vernières-Hassimi, L., Abdelghani-Idrissi, A., Seguin, D., and Mouhab, N., 2012. Unsteady state maximum temperature estimation and localization in a tubular chemical reactor, *Int. J. Chem. Reactor. Eng.*, 10(1), 1542–6580.
- Vernières-Hassimi, L., Leveneur, S., 2015. Alternative method to prevent thermal runaway in case of error on operating conditions continuous reactor. *Process Safety and Environmental Protection* 98, 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.09.012>
- Vernières-Hassimi, L., Assoudi-Baikari, R.E., Abdelghani-Idrissi, M.-A., Mouhab, N., 2016. New Analytical Method for Maximum Temperature Assessment in an Exothermic Tubular Chemical Reactor. *Chemical Engineering Communications* 203, 174–181. <https://doi.org/10.1080/00986445.2014.973943>
- Vernières-Hassimi, L., Dakkoune, A., Abdelouahed, L., Estel, L., Leveneur, S., 2017. Zero-Order Versus Intrinsic Kinetics for the Determination of the Time to Maximum Rate under Adiabatic Conditions (TMRad): Application to the Decomposition of Hydrogen Peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 13040–13049. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01291>
- Vernières-Hassimi, L., Leveneur, S., 2015. Alternative method to prevent thermal runaway in case of error on operating conditions continuous reactor. *Process Safety and Environmental Protection* 98, 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.09.012>

Vernieres-Hassimi, L., Seguin, D., Abdelghani-Idrissi, M.A., Mouhab, N., 2015. Estimation and Localization of Maximum Temperature in a Tubular Chemical Reactor by Luenberger State Observer. *Chemical Engineering Communications* 202, 70–77. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.828609>

W

Wang, X., Zhang, H., Wang, Z., Jiang, B., 1997. In situ epoxidation of ethylene propylene diene rubber by performic acid. *Polymer* 38, 5407–5410. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00043-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00043-8)

West, E.D., Svirbely, W.J., 1971. Analysis of solution kinetics data coupled with thermal transients in an adiabatic calorimeter. I. *J. Phys. Chem.* 75, 4029–4038. <https://doi.org/10.1021/j100695a020>

Westerterp, K.R., Molga, E.J., 2006. Safety and Runaway Prevention in Batch and Semibatch Reactors—A Review. *Chemical Engineering Research and Design*, In Honour of Professor Ryszard Pohorecki on the Occasion of his 70th Birthday 84, 543–552. <https://doi.org/10.1205/cherd.05221>

Wu, Z., Nie, Y., Chen, W., Wu, L., Chen, P., Lu, M., Yu, F., Ji, J., 2016. Mass transfer and reaction kinetics of soybean oil epoxidation in a formic acid-autocatalyzed reaction system. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 94, 1576–1582. <https://doi.org/10.1002/cjce.22526>

Z

Zampa, C., Paquet, P., Blancher, P., 1996. Industries chimiques et territoire : contraintes et opportunités de développement / Chemical industries and their spatial setting : constraints and opportunities for development. *Revue de géographie de Lyon* 71. <https://doi.org/10.3406/geoca.1996.4318>

Zeineb, O., Hedi, B.A., Jeday, M.R., Cheker, C., 2015. Kinetic study of the catalytic decomposition of H₂O₂ in phosphoric acid medium. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 1278–1282. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.144>

Zhang, B., Lu, B., Ma, X., 2008. Establishment and inquiry of chemical accident database. *Comput. Appl. Chem* 25, 1303–1306.

Zhang, J., 2008. Batch-to-batch optimal control of a batch polymerisation process based on stacked neural network models. *Chem. Eng. Sci., Control of Particulate Processes* 63, 1273–1281. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.07.047>

- Zhao, H., 2018. Neural component analysis for fault detection. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 176, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2018.02.001>
- Zhao, J., Suikkanen, J., Wood, M., 2014. Lessons learned for process safety management in China. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 29, 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.02.010>
- Zheng, J.L., Wärnå, J., Salmi, T., Burel, F., Taouk, B., Leveneur, S., 2016. Kinetic modeling strategy for an exothermic multiphase reactor system: Application to vegetable oils epoxidation using Prileschajew method. *AIChE J.* 62, 726–741. <https://doi.org/10.1002/aic.15037>
- Zhou, B., Ye, H., 2016. A study of polynomial fit-based methods for qualitative trend analysis. *J. Process Control* 37, 21–33. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2015.11.003>
- Zhu, Y., Chen, Y., Zhang, L., Li, W., Huang, B., Wu, J., 2015. Numerical investigation and dimensional analysis of reaction runaway evaluation for thermal polymerization. *Chemical Engineering Research and Design* 104, 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.07.017>

Annexes

Annexe I

Tableau I.A1. Les causes possibles d'événements chimiques entre 1974 et 2014 dans l'industrie de stockage de produits pétroliers (source ARIA).

Causes des événements chimiques dans l'industrie de stockage de produits pétroliers																													
Causes possibles (x) d'événements	Numéro d'événement dans la base de données ARIA (N°ARIA)																									% de cause			
	45737	41148	34351	33335	32675	31227	30831	30007	28388	27415	22459	22112	21233	22061	21859	21385	19979	17531	5232	4763	2194	3396	2257	948	163		4998	28500	28504
Causes techniques et physiques																													
Corrosion			x		x		x			x				x										x					8,6
Réactions incontrôlées ou inattendues											x															x			2,5
Défaillance du capteur		x				x	x			x							x												7,4
Défaillance mécanique				x			x		x			x	x												x		x	x	12,3
Fuite	x	x	x															x			x			x					7,4
Causes humaines et organisationnelles																													
Erreur de l'opérateur		x				x	x	x				x					x	x	x			x			x	x		x	19,7
Mauvaise analyse de risque	x		x	x		x	x											x	x		x				x	x			16,0
dispositifs ou emplacement inappropriés	x														x	x	x			x				x		x			11,1
Opérations de maintenance	x			x	x	x			x						x												x		11,1
Causes naturelles																													
Pluie	x			x																									3,7

Tableau I.A2 Les causes possibles d'événements chimiques entre 1974 et 2014 dans l'industrie de la chimie fine (source ARIA).

Causes des événements chimiques dans l'industrie de chimie fine																																	
Causes possibles (x) d'événements	Numéro d'événement dans la base de données ARIA (N°ARIA)																									% de cause							
	41305	39598	35426	31691	30269	30077	26064	27920	27923	27585	24122	23030	23017	22012	19919	16080	14500	14268	7069	5900	5494	5134	4708	2900	161		6980	44071	2375	30323	36630	30889	
Causes techniques et physiques																																	
Corrosion				x									x									x										2,88	
Chargement du réacteur																														x		1,92	
Dimensionnement de l'équipement										x			x			x						x			x							5,77	
Réactions incontrôlées ou inattendues		x			x							x						x	x	x	x											7,69	
Défaillance du capteur	x			x		x														x	x											6,73	
Défaillance d'agitateur										x			x					x									x	x					4,81
Défaillance technique: mécanique / électrique									x		x					x	x				x											6,73	
Impureté				x										x	x				x				x					x				6,73	
Coupure de courant																											x					0,96	
Causes humaines et organisationnelles																																	
Erreur de l'opérateur		x		x		x	x		x						x	x	x	x	x	x	x		x					x	x	x	x	17,31	
Formation insuffisante						x	x		x	x									x	x	x		x					x				9,62	
Mauvaise analyse de risque			x			x		x		x	x										x	x	x	x	x			x				10,58	
Opérations de maintenance											x		x			x	x															4,81	
Nettoyage inadéquat														x															x			2,88	
dispositifs ou emplacement inappropriés	x															x	x			x		x	x	x								7,69	
Causes naturelles																																	
Pluie			x																													0,96	
Inondation			x																													1,92	

Tableau I.A3 Les causes possibles d'événements chimiques entre 1974 et 2014 dans l'industrie de la chimie de base (source ARIA).

[illegible]

Annexe II

A) Les paramètres cinétiques et thermodynamiques

Tableau II.A1. Paramètres cinétiques et thermodynamiques de formation de PFA, et sa décomposition publiées dans la bibliographie.

Références	Catalyseur	Synthèse de PFA			Décomposition de PFA		
		k_0	E_a	ΔH	k_0	E_a	ΔH
		$L^2.mol^{-2}.s^{-1}$	$kJ.mol^{-1}$	$kJ.mol^{-1}$	s^{-1}	$kJ.mol^{-1}$	$kJ.mol^{-1}$
Campanella et al. 2008	Sans cat.	$3,3.10^{-3*}$	-	-	$4,5.10^{-2} *$	-	-
Di Serio et al. (2017)	Amberlyst 16	$1,85.10^{-9}$	44,27	-581,6	$3,59.10^{-10}$	77,71	
Filippis et al. (2009)	Sans cat.	$9,26.10^{-4}$	43,52	-272,1	$7,66.10^{-3*}$	72,62	-
Leveneur et al. (2012)	Sans cat. Amberlite IR-120	$0,871.10^{-4}$	20,00		$0,12.10^{-3}$	95,10	
		$0,831.10^{-4}$	1,68	-4,57	$0,12.10^{-3}$	95,10	-217
Leveneur et al. (2014)	Sans cat.	$1,42.10^{-4*}$	20,00	-8,84	$1,28.10^{-3}$	95,10	-217
Maralla and Sonawane (2018)	H_2SO_4	$0,19^{*(1)}$	$-31,72^{(1)}$	-	-	-	-
		$0,18^{*(2)}$	$-13,70^{(2)}$	-	-	-	-
Mošovský et al. (1996)	H_2SO_4	$8,89.10^{-5}$	-	-		-	-
Santacesaria et al. (2017)	Sans cat.	$1,20.10^{-3}$	-55,30		$1,60.10^{-4}$	-105,07	-
	H_3PO_4	$1,16.10^{-3}$	-83,82	-10,00	$1,36.10^{-3}$	-98,99	
	H_2SO_4	$1,03.10^{-3}$	-47,52		$9,61.10^{-3}$	-87,50	
Sun et al. (2011)	Sans cat.	$2,95.10^{-4}$	75,20	-	$9,53.10^{-5}$	95,40	-
Wu et al. (2016)	Sans cat.	$1,32.10^{-3}$	46,00	-	$8,30.10^{-4}$	55,00	-
Zheng et al. 2016)	Sans cat.	$0,15 *$	150,00	-5,58	$1,10^{-3}^{(3)}$	$20,00^{(3)}$	$-359^{(3)}$
					$0,9.10^{-3}^{(4)}$	$20,20^{(4)}$	$-163^{(4)}$

* $L.mol^{-1}.s^{-1}$; Sans cat. : sans catalyseur ; - : données non disponibles

B) Les dimensions du réacteur

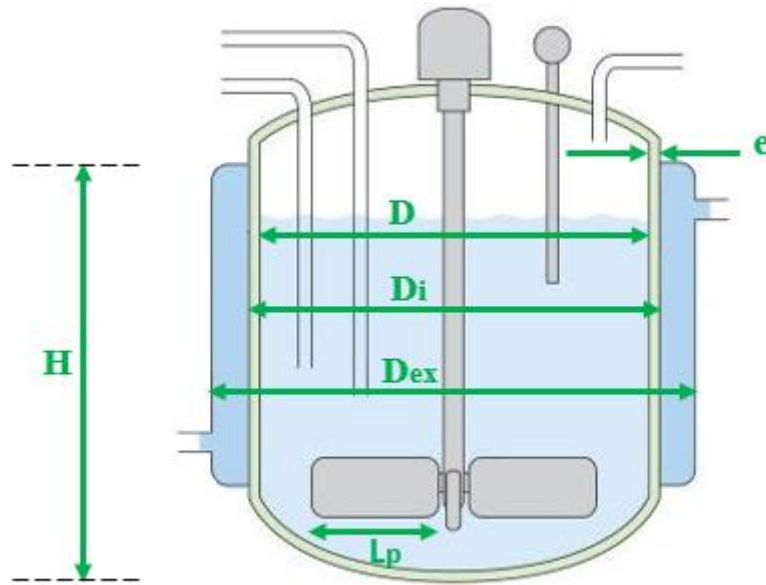


Figure II.A1. Dimensions du réacteur RC1.

Tableau II.A2. Dimensions du réacteur RC1 et de ses équipements.

Paramètre	Symbole	Valeur
Réacteur RC1		
Type de réacteur	-	Double enveloppe en verre
Volume totale	V_R	0,002 (m ³)
Surface d'échange maximale	A_a	0,08 (m ²)
Diamètre interne de la cuve	D	0,115 (m)
Hauteur de la cuve	H	0,193 (m)
Double enveloppe		
Section de passage du fluide	S_p	0,0005 (m ²)
Diamètre interne	D_i	0,135 (m)
Diamètre externe	D_{ex}	0,145 (m)
Longueur de circulation	L_c	0,005 (m)
Fluide caloporteur		

Type de fluide caloporteur	-	L'huile de silicone 47 V 20
Viscosité dynamique	μ_{ext}	0,02 (Pa.s)
Capacité thermique	$C_{P_{ext}}$	1630 (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Conductivité thermique	λ_{int}	0,2 (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Débit massique	Q_m	1,33 (kg.s ⁻¹)
Masse volumique	ρ_{ext}	0,950 (kg.m ⁻³)
Agitateur		
Type d'agitateur	-	Hélice marine à 2 pales
Largeur de la pale	L_p	0,05 (m)
Paroi du réacteur		
Type de paroi	-	Paroi homogène en verre
Conductivité thermique	λ_p	1,13 (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Epaisseur	e	0,005 (m)
Capacité thermique	C_{Pp}	738 (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Masse volumique du matériau de la paroi	ρ_p	2230 (kg.m ⁻³)

C) Calcul du coefficient de transfert thermique global U

Le coefficient de transfert thermique global U est la résultante de la combinaison de trois coefficients de transfert thermique qui correspondent aux trois résistances localisées à l'intérieur du réacteur (h_{int}), à travers la paroi (h_p) et du côté du fluide caloporteur (h_{ext}). Ces coefficients sont combinés de la manière suivante Éq. (AII.1) :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{int}} + \frac{1}{h_p} + \frac{1}{h_{ext}} \quad (\text{AII.1})$$

On trouve dans la littérature (Dream, 1999 ; Trambouze and Euzen, 2002) des corrélations qui permettent de calculer les coefficients d'échange de chaleur.

1. Coefficient de transfert thermique coté milieu réactionnel h_{int}

Le coefficient de transfert thermique coté milieu réactionnel h_{int} dépend de la viscosité du fluide réactionnel et de la turbulence au voisinage de la paroi exercée par l'agitateur. Ce coefficient est exprimé par l'Éq. (AII.2) :

$$h_{int} = \frac{\lambda_{int} Nu_{int}}{D} \quad (\text{AII.2})$$

avec :

Nu_{int} : Nombre adimensionnel de Nusselt du milieu réactionnel.

λ_{int} : Conductivité thermique du milieu réactionnel ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

D : Diamètre intérieur du réacteur (m).

Le nombre de Nusselt du milieu réactionnel Nu_{int} représente l'intensité du transfert de chaleur par conduction et par convection. Dans le cas d'une double enveloppe, ce nombre adimensionnel s'écrit en fonction de deux autres nombres adimensionnels Re_{int} et Pr_{int} selon l'Éq. (AII.3) (Dream, 1999):

$$Nu_{int} = 0.32 Pr_{int}^{0.25} Re_{int}^{0.67} vis_{int}^{-0.14} \quad (\text{AII.3})$$

avec :

$vis_{int} = \frac{\mu_w}{\mu_{int}}$: Rapport des viscosités dynamiques (Pa.s) prises respectivement à la

température de la paroi T_w et au sein du fluide T_r .

Le nombre de Reynolds coté milieu réactionnel Re_{int} caractérise la nature de l'écoulement d'un fluide (laminaire $Re_{int} < 10$, transitoire $10 < Re_{int} < 10\,000$, turbulent $Re_{int} > 10\,000$), en calculant le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Il est donné par l'Éq. (AII.4) :

$$Re_{int} = \frac{\rho N_{tr} D_A^2}{\mu_{int}} \quad (AII.4)$$

avec :

N_{tr} : Vitesse de rotation de l'agitateur (s^{-1}).

D_A : Diamètre caractéristique du mobile (m).

ρ : Masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$).

μ_{int} : Viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

Le nombre de Prandtl, coté milieu réactionnel, Pr_{int} fournit une mesure de l'efficacité du transport par diffusion, c'est un rapport entre la diffusivité de la quantité de mouvement et la diffusivité de la chaleur. Il est exprimé par l'Éq. (AII.5) :

$$Pr_{int} = \frac{C_{P_{int}} \mu_{int}}{\lambda_{int}} \quad (AII.5)$$

avec :

$C_{P_{int}}$: Chaleur spécifique du fluide ($J.kg.K^{-1}$).

2. Coefficient de transfert thermique coté fluide caloporteur h_{ext}

Le coefficient de transfert thermique coté du fluide caloporteur h_{ext} dépend de l'écoulement du fluide au voisinage de la paroi. Ce coefficient est exprimé par Éq. (AII.6) :

$$h_{ext} = \frac{\lambda_{ext} Nu_{ext}}{D_e} \quad (AII.6)$$

avec :

Nu_{ext} : Nombre adimensionnel de Nusselt coté du fluide caloporteur.

λ_{ext} : Conductivité thermique coté du fluide caloporteur ($W.m^{-1}.K^{-1}$).

D_e : Diamètre hydraulique équivalent (m). Il est calculé par la relation Éq. (AII.7)

dans le cas d'une double enveloppe :

$$D_e = \frac{D_{ex}^2 - D_i^2}{D_i} \quad (\text{AII.7})$$

où D_{ex} et D_i sont les diamètres de la paroi externe et interne respectivement de la double enveloppe.

Le nombre de Nusselt, coté du fluide caloporteur, Nu_{ext} s'écrit en fonction des nombres adimensionnels Re_{ext} et Pr_{ext} . Il est calculé selon la corrélation donnée par (Dream, 1999) dans le cas d'une double enveloppe en régime turbulent selon l'Éq. (AII.8) :

$$Nu_{ext} = 0.027 Pr_{ext}^{0.33} Re_{ext}^{0.8} vis_{ext}^{0.14} \left(1 + \frac{3.5 D_e}{D_i + 0.5 D_e} \right) \quad (\text{AII.8})$$

avec :

$vis_{ext} = \frac{\mu_w}{\mu_{ext}}$: Rapport des viscosités dynamiques (Pa.s) prises respectivement à la température de la paroi T_w et au sein du fluide caloporteur T_f .

Le nombre de Reynolds, coté du fluide caloporteur, Re_{ext} est exprimé par l'Éq. (AII.9) :

$$Re_{ext} = \frac{Q_m D_e}{\mu_{ext} S_p} \quad (\text{AII.9})$$

avec :

Q_m : Débit massique du fluide caloporteur (kg.s^{-1}).

S_p : Section de passage (m^2).

Le nombre de Prandtl, coté du fluide caloporteur, Pr_{ext} est donné par l'Éq. (AII.10) :

$$Pr_{ext} = \frac{C_{P_{ext}} \mu_{ext}}{\lambda_{ext}} \quad (\text{AII.10})$$

avec :

$C_{P_{ext}}$: Chaleur spécifique du fluide caloporteur ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

3. Coefficient de transfert thermique à travers la paroi h_p

Le coefficient de transfert thermique à travers la paroi est proportionnel à la conductivité thermique du matériau constituant cette paroi, il est donné par l'Éq. (AII.11) :

$$h_p = \frac{\lambda_p}{e} \quad (\text{AII.11})$$

avec :

λ_p : Coefficient de conductivité thermique du matériau de la paroi ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

e : Épaisseur de la paroi (m).

D. Paramètres influençant les conditions du réacteur et de la réaction

1. Paramètres du calorimètre

1.1. Influence de la rampe de température

Différentes vitesses de chauffage électrique ont été testées dans la plage de 1 à 4 °C.min⁻¹. Lorsque la vitesse de chauffage électrique augmente, la cinétique de la décomposition est plus rapide, le temps nécessaire pour atteindre T_{onset} est plus faible (Figure II.A2). L'écart type pour T_{onset} s'est révélé être de 0,11 °C, ce qui montre la répétabilité des expériences.

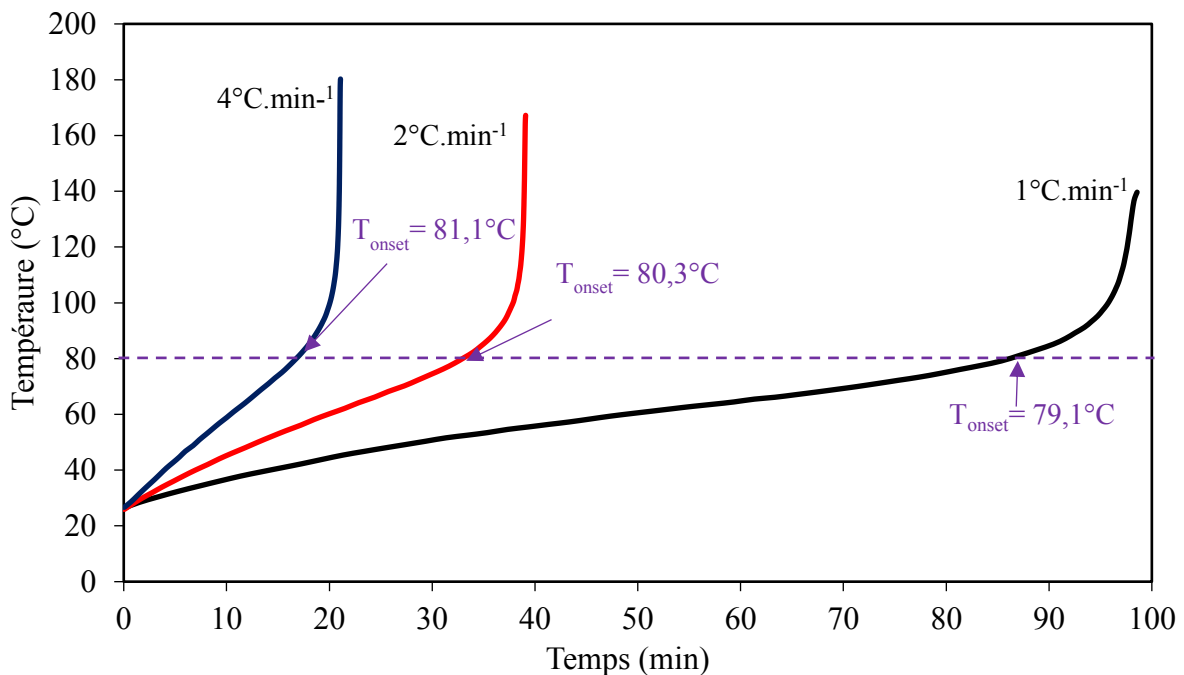


Figure II.A2. Influence de la vitesse de chauffage de base sur la température de réaction à une pression initiale de 36 bars et avec $[H_2O_2]_0 = 10,96 \text{ mol.L}^{-1}$, $[CuSO_4]_0 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[H_2SO_4]_0 = 0,72 \text{ mol.L}^{-1}$.

1.2. Influence de la pression initiale de l'azote

Différentes pressions initiales ont été testées pour étudier l'effet sur la cinétique de décomposition. La pression dans l'espace libre du réacteur augmente en raison de la production de produits incondensables tels que l'oxygène et de l'augmentation de la température. La pression initiale de l'azote dans l'unité ARSST peut avoir une influence sur le point d'ébullition du mélange réactionnel. Lorsque la pression augmente, le point d'ébullition augmente. En augmentant la pression, nous pouvons nous attendre à ce que la perte de poids du mélange

réactionnel par évaporation diminue. Figure II.A3 montre l'évolution de la température de réaction à différentes pressions. Lorsque la pression augmente, il y a un léger décalage vers un temps plus long de la décomposition.

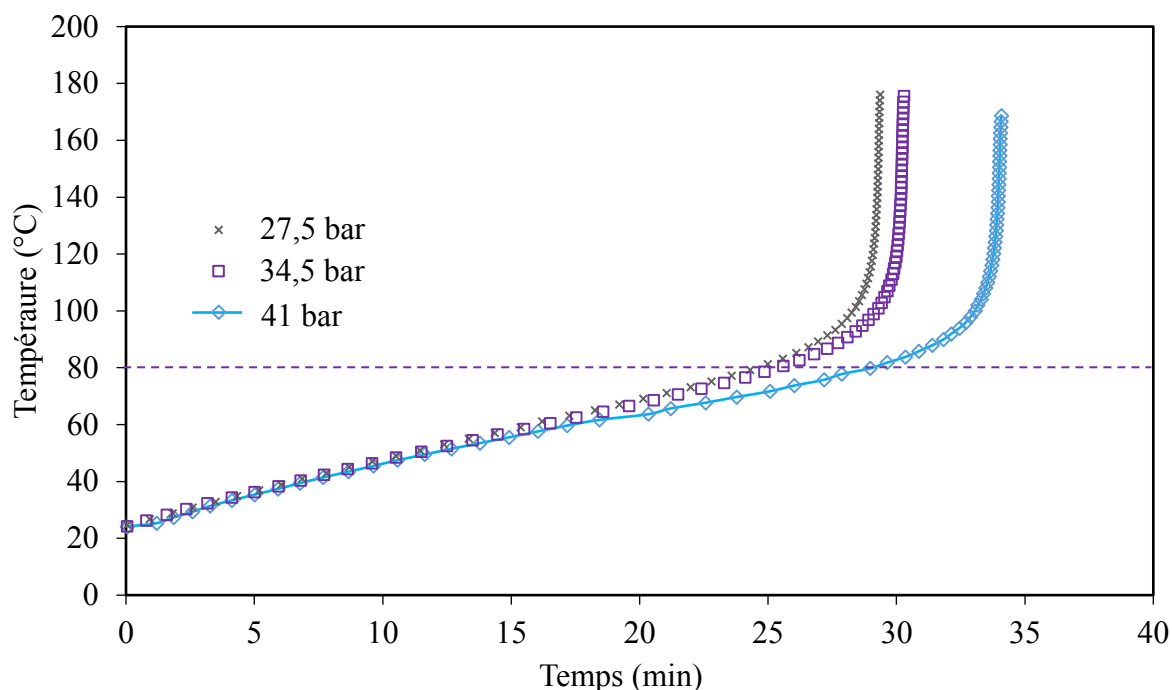


Figure II.A3. Effet de la pression sur la température de réaction dans les conditions expérimentales initiales suivantes : rampe de température de $2\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10,96\text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{CuSO}_4]_0 = 0,04\text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,72\text{ mol.L}^{-1}$.

Pour ce système de réaction, nous avons remarqué que la rampe de température devrait être inférieure à $4\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ afin d'éviter toute interférence avec la cinétique de décomposition. La pression de l'azote doit être comprise entre 27,5 et 41 bars.

2. Paramètres des conditions opératoires de la réaction

2.1. Influence de la concentration de CuSO_4 sur la décomposition

Lorsque la concentration de CuSO_4 augmente, la cinétique de décomposition de HP est plus rapide (Figure II.A4). Ces expériences montrent l'effet catalytique de sulfate de cuivre (II).

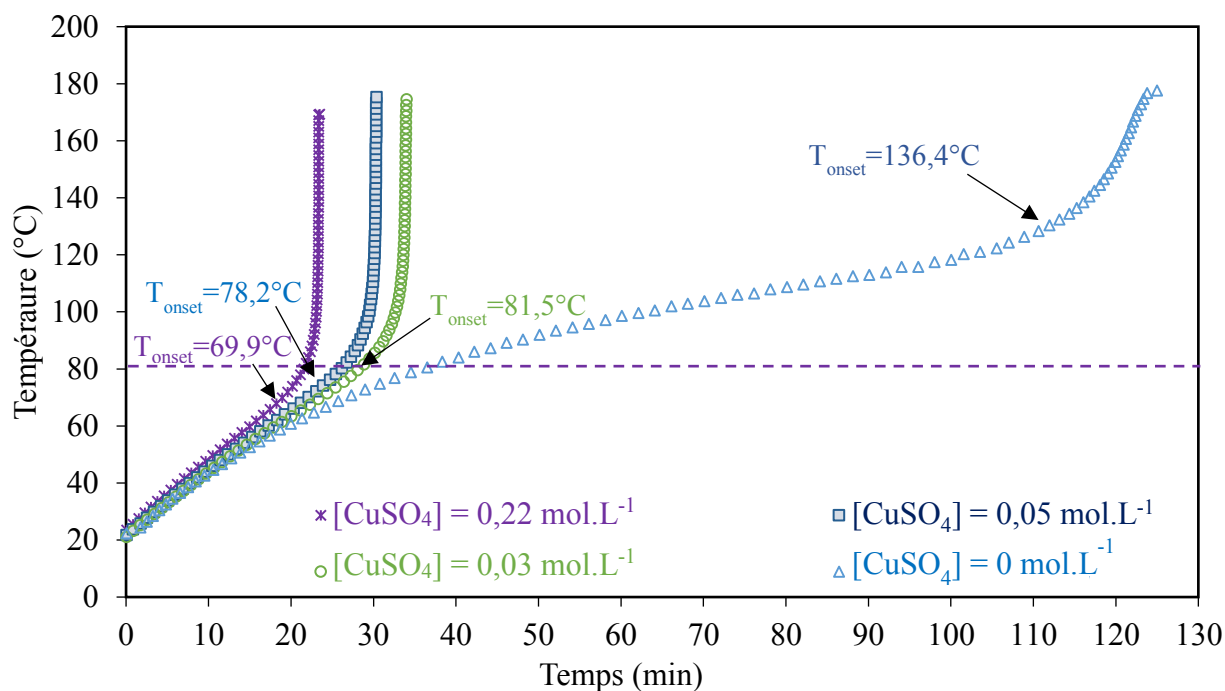


Figure II.A4. Effet de la concentration de CuSO_4 sur la température de réaction dans les conditions expérimentales initiales suivantes : rampe de température de $2^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10,96 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,72 \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2. Influence de la concentration de H_2O_2 sur la décomposition

Lorsque la concentration de peroxyde d'hydrogène augmente, la cinétique de décomposition de HP est plus rapide. Cette observation est logique car le taux de décomposition du peroxyde d'hydrogène dépend de la concentration en peroxyde d'hydrogène (Figure II.A5).

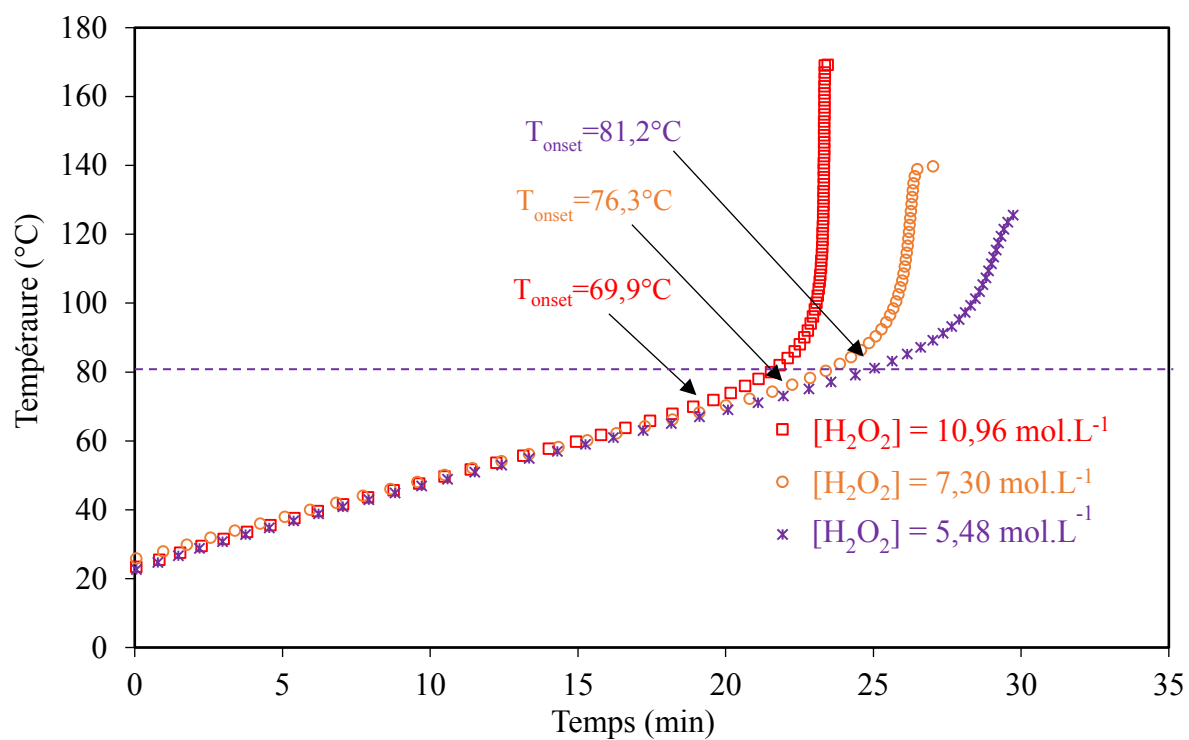
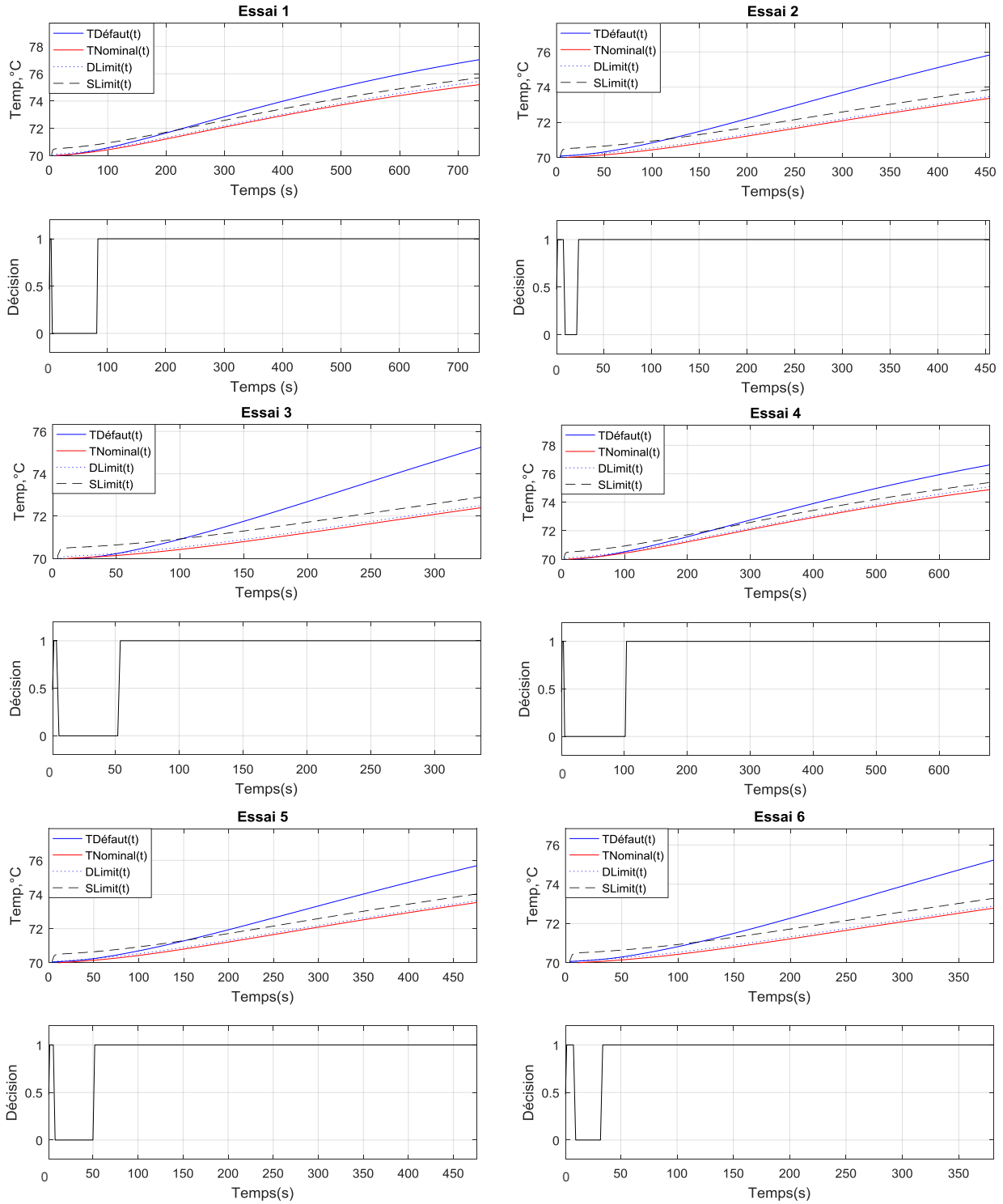


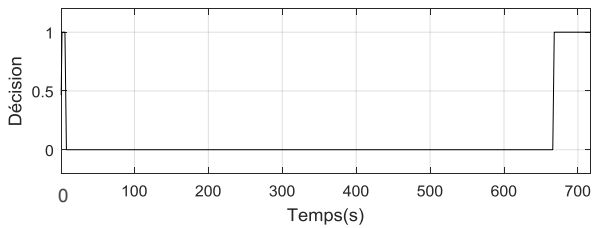
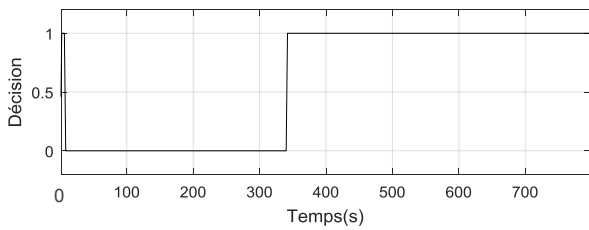
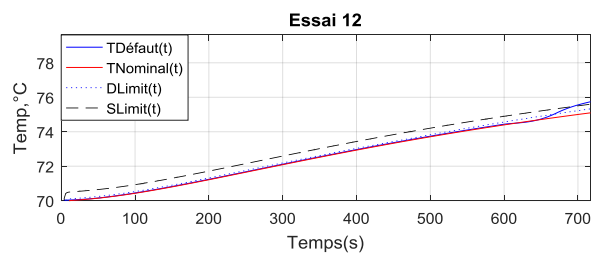
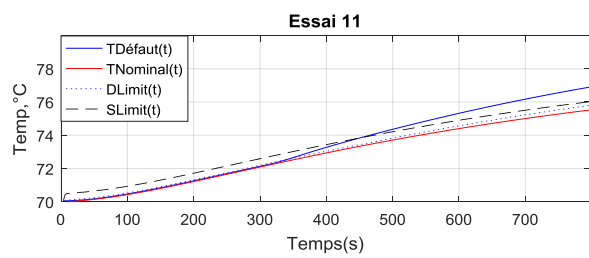
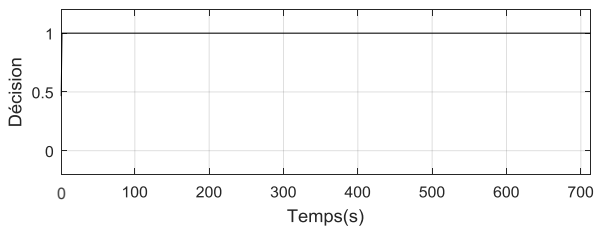
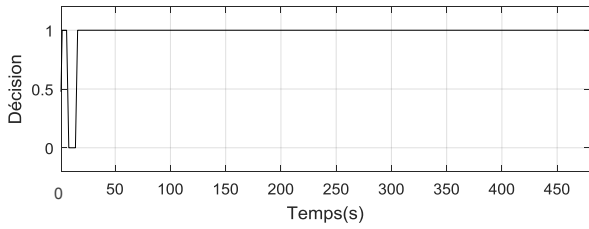
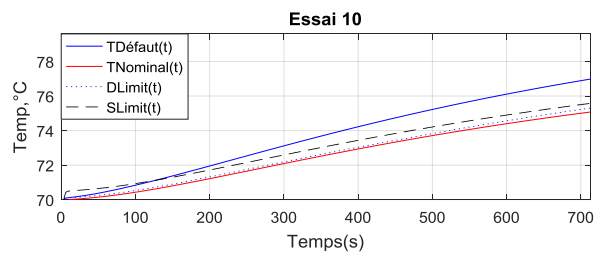
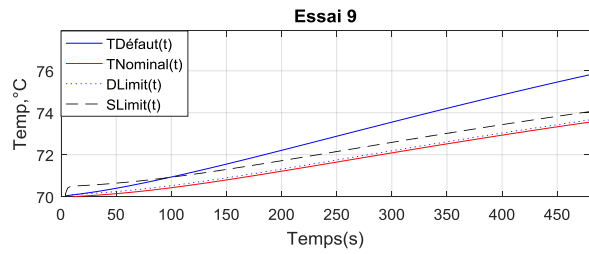
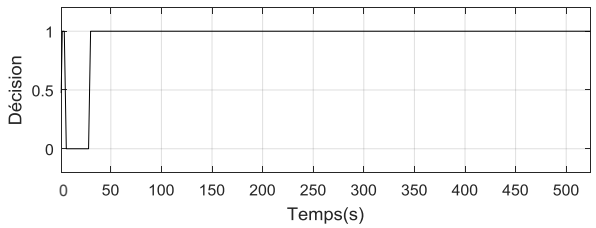
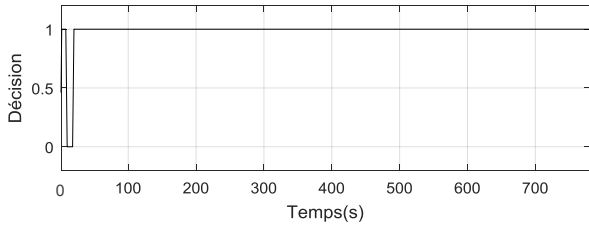
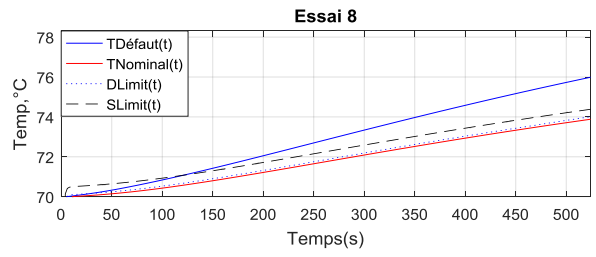
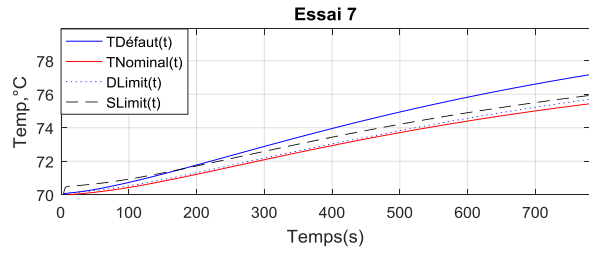
Figure II.A5. Effet de la concentration en H_2O_2 sur la température de réaction dans les conditions expérimentales initiales suivantes : rampe de température de $2^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, $[\text{CuSO}_4]_0 = 0,22 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,72 \text{ mol.L}^{-1}$.

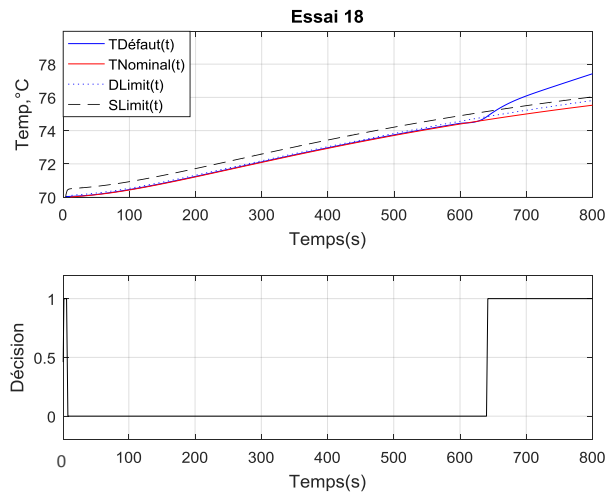
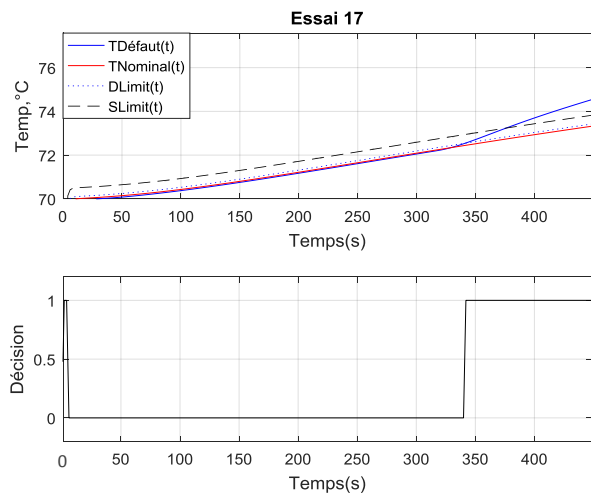
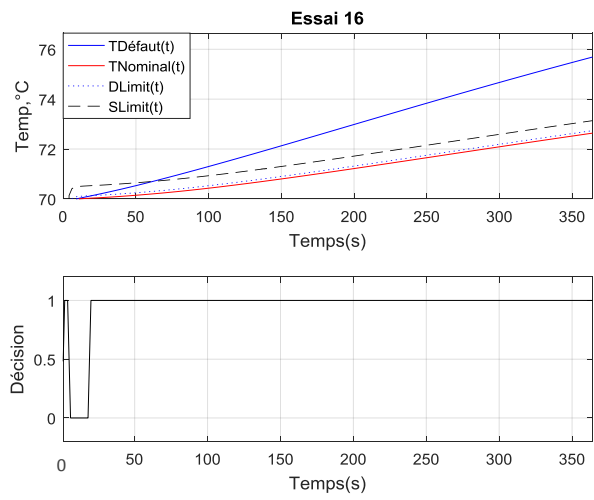
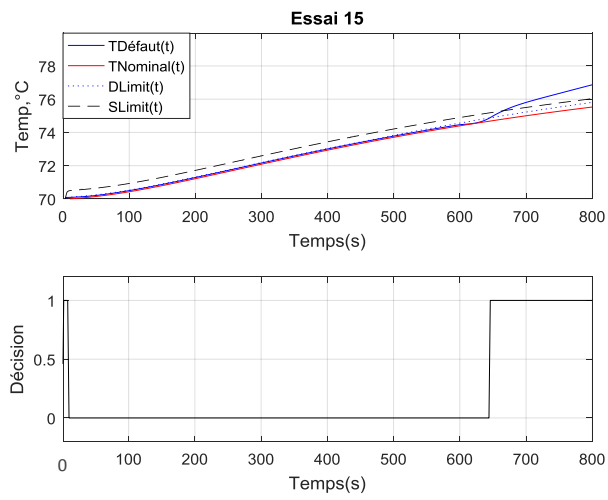
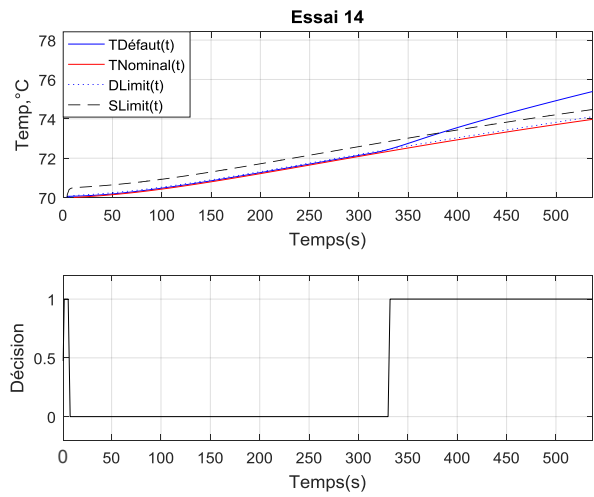
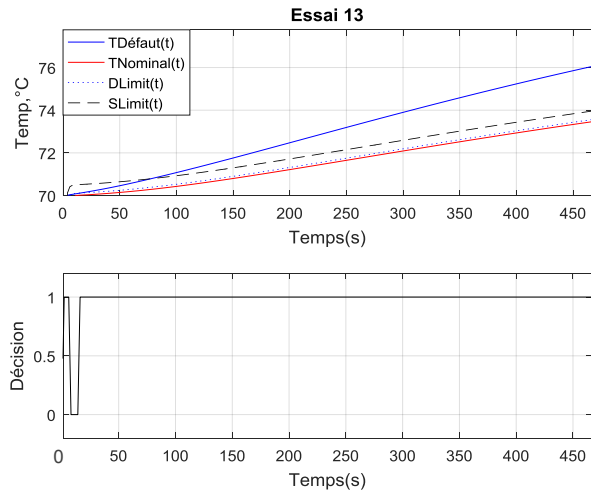
Annexe III

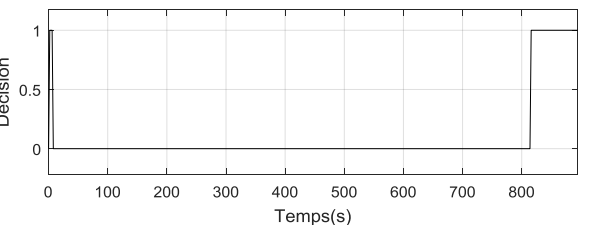
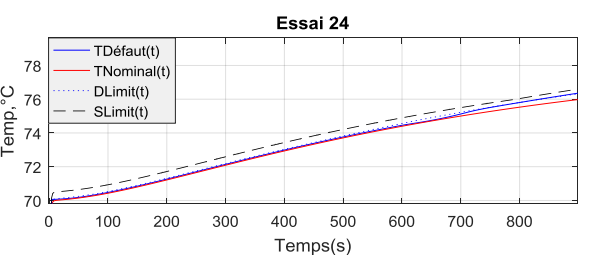
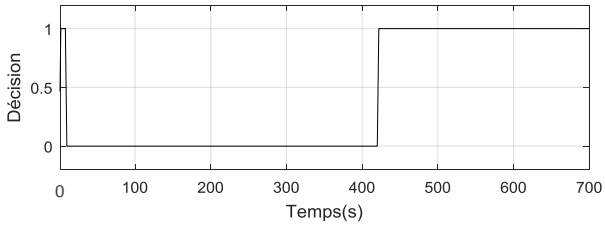
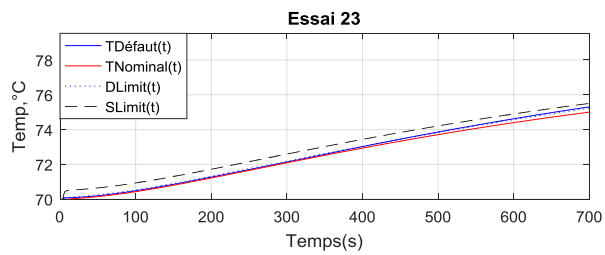
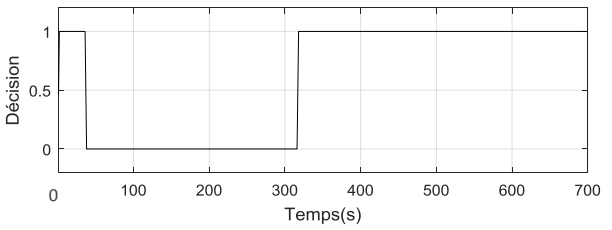
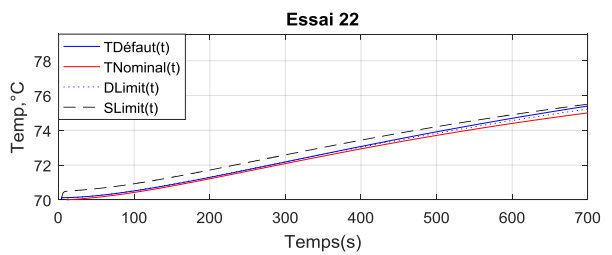
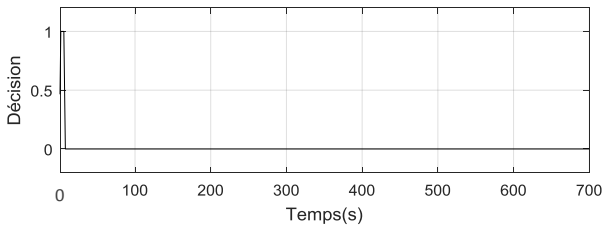
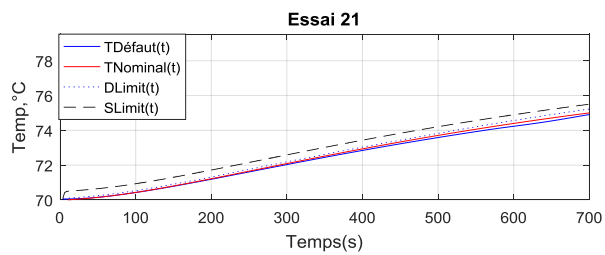
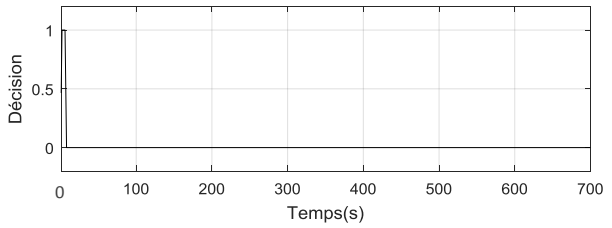
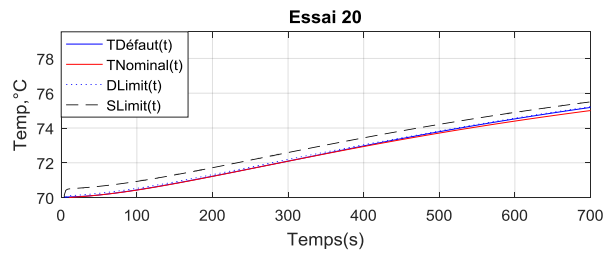
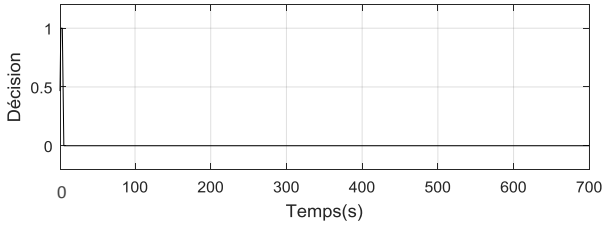
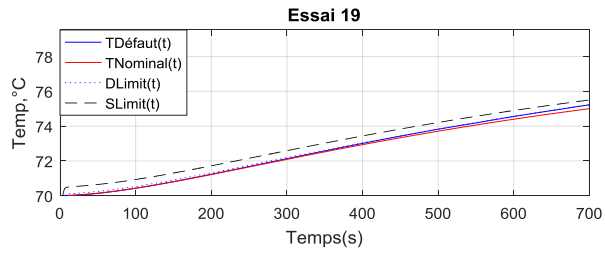
A) Réacteur discontinu

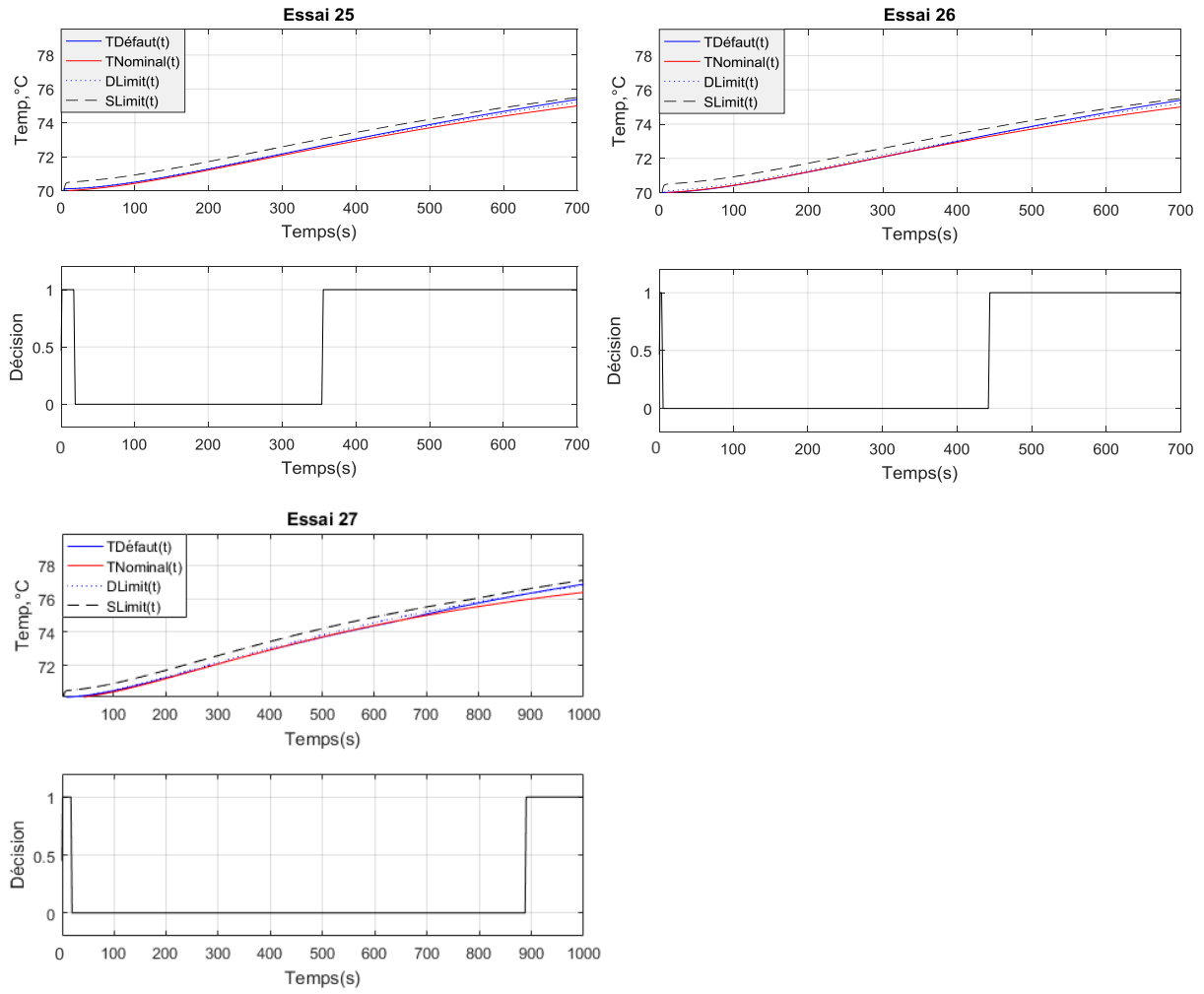
Les figures ci-dessous représentent les seuils de détection de défauts (en haut) et les fonctions de décision (en bas) dans un réacteur discontinu pour chaque essai expérimental.







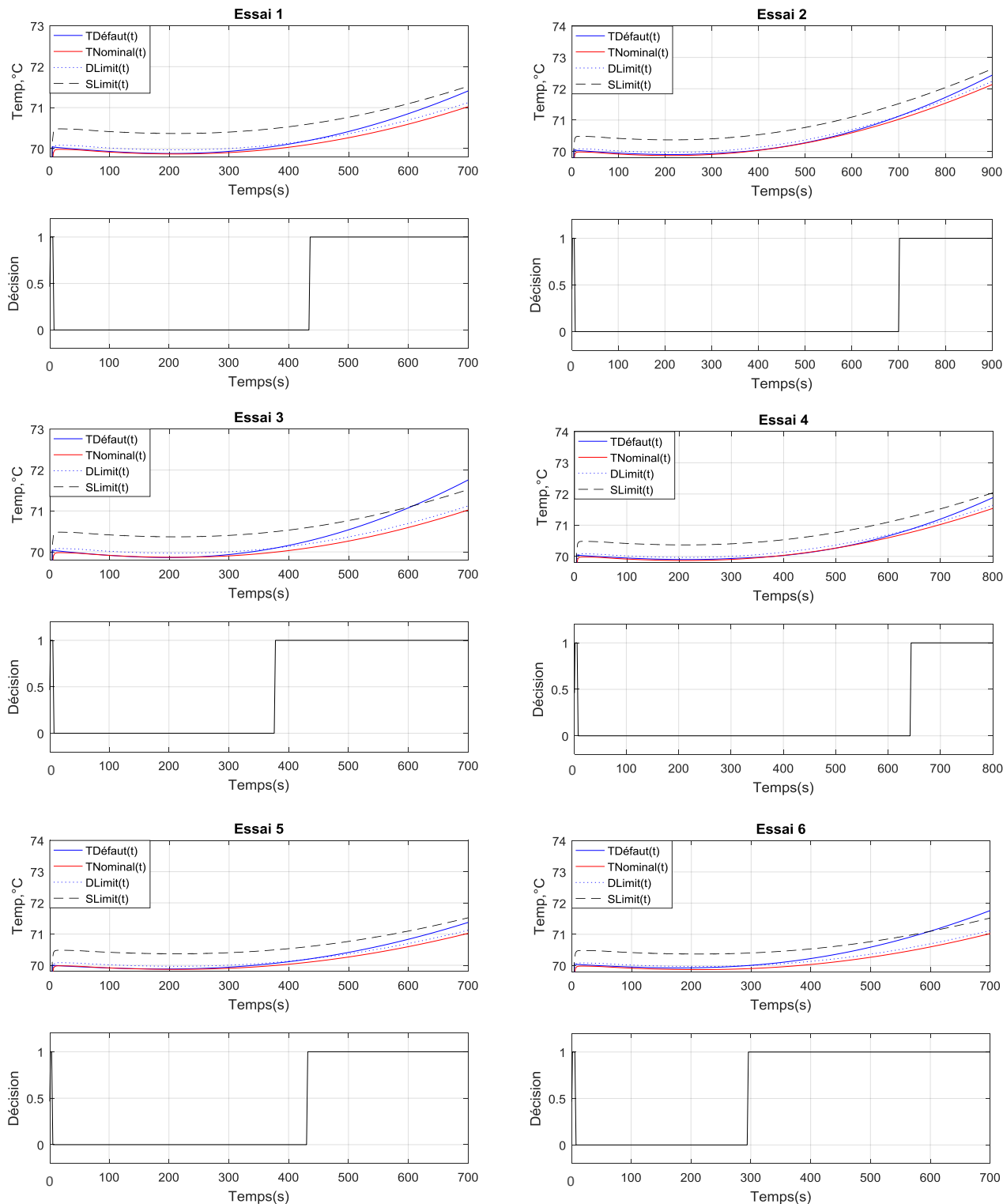


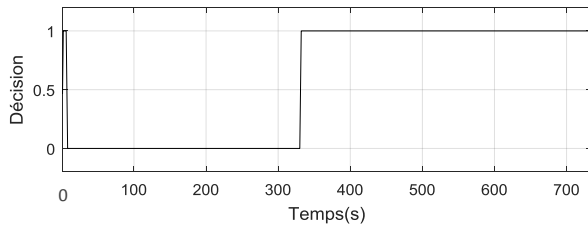
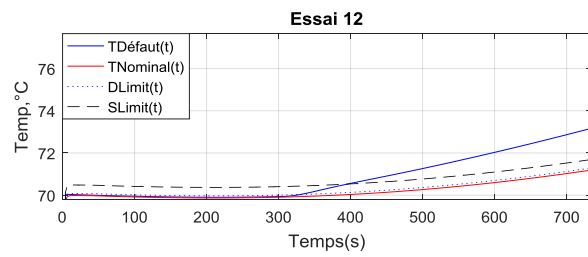
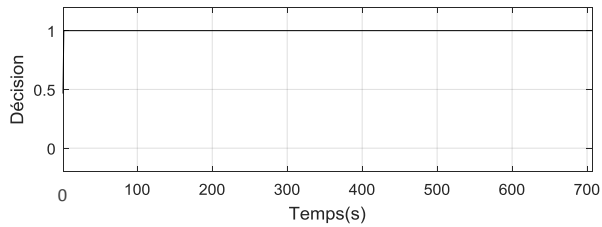
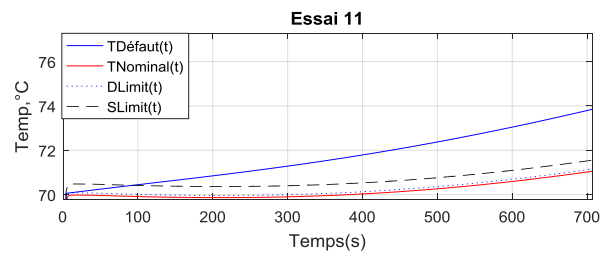
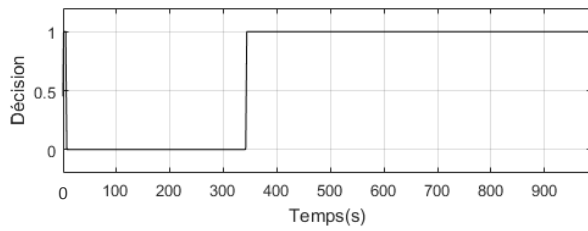
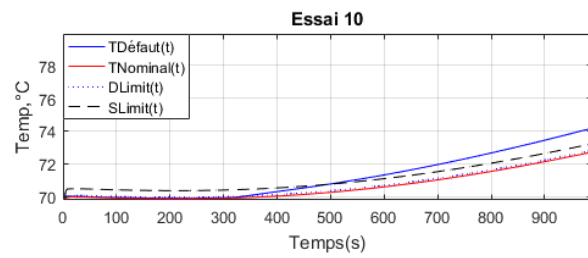
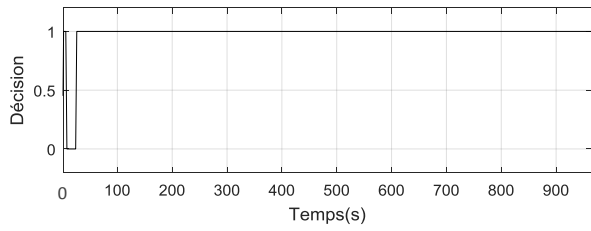
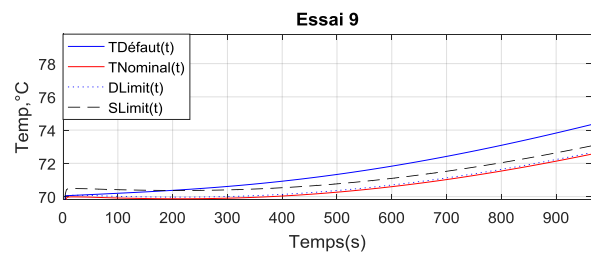
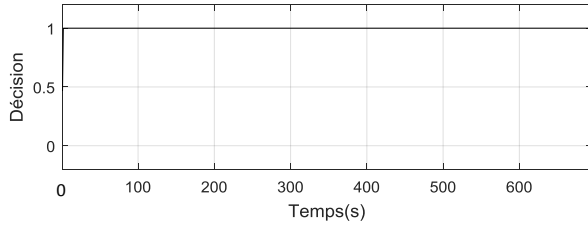
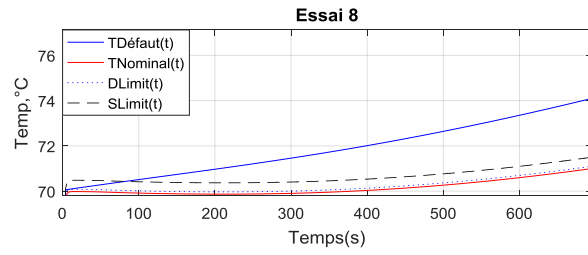
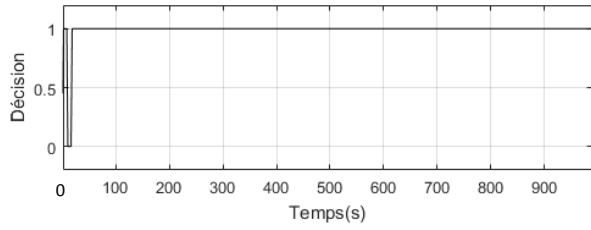
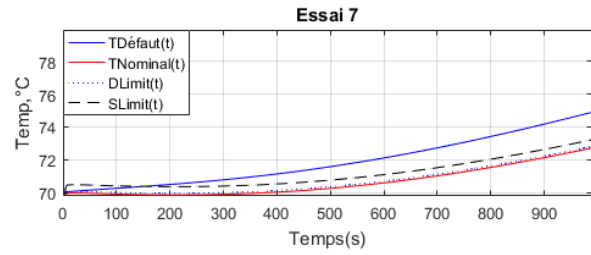


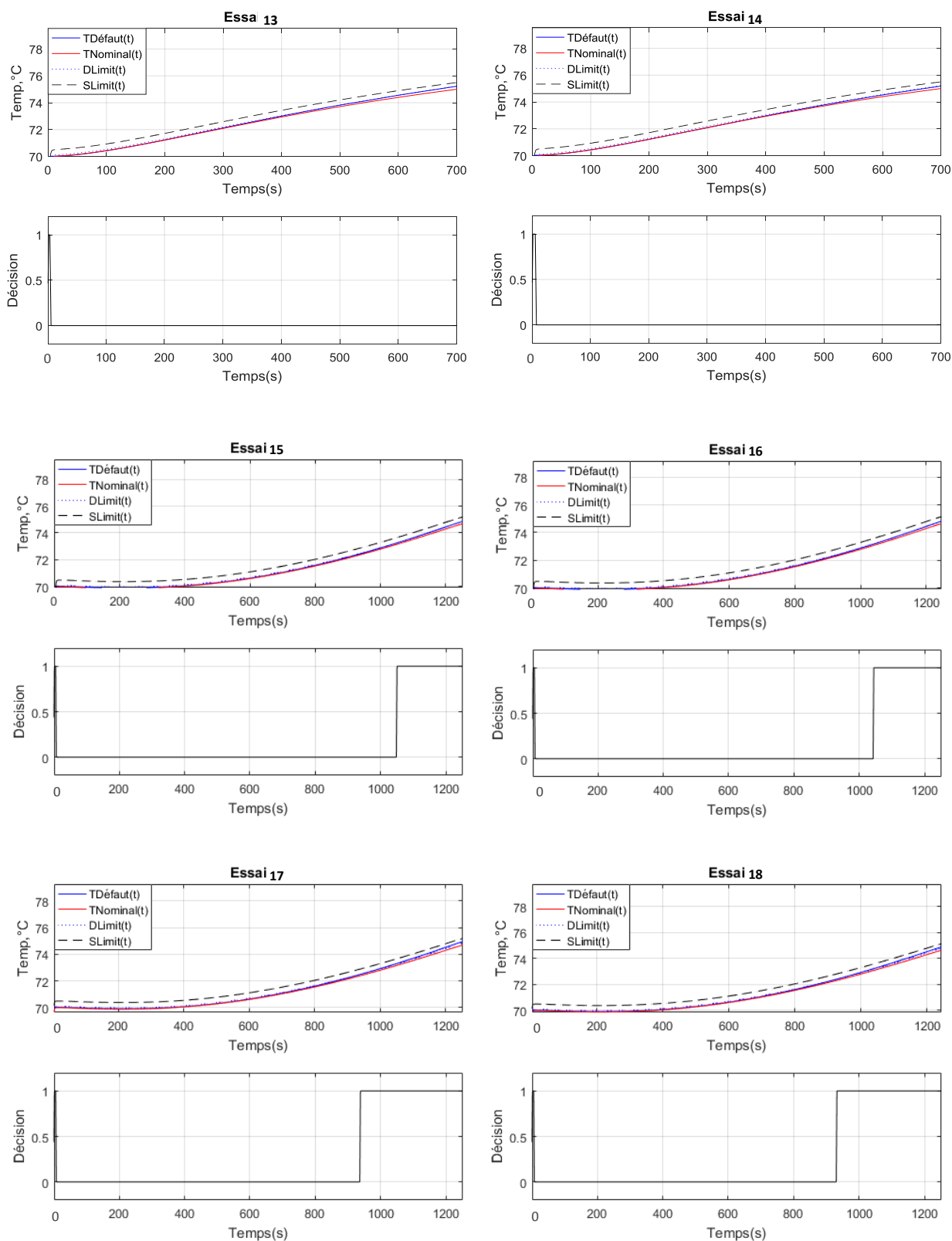
Figures III.A1. Seuils de détection de défaut (en haut) et fonctions de décision (en bas) dans le réacteur discontinu RC1 pour les 27 essais expérimentaux.

B) Réacteur semi-continu

Les figures ci-dessous représentent les seuils de détection de défauts (en haut) et les fonctions de décision (en bas) dans un réacteur semi-continu pour chaque essai expérimental.







Figures III.A2. Seuils de détection de défaut (en haut) et fonctions de décision (en bas) dans le réacteur semi-continu RC1 pour les 18 essais expérimentaux.

Annexe IV

A) Les résultats expérimentaux de la localisation des défauts dans le réacteur discontinu.

Les figures ci-dessous montrent la localisation des différents défauts δFA , δHP , δCu , δT_j , δN_{tr} et δQ_m représentés dans la partie expérimentale dans le réacteur discontinu. Chaque figure montre le positionnement des séparateurs en phase d'apprentissage (réalisée avec des données de simulation) et l'utilisation des séparateurs en phase de validation.

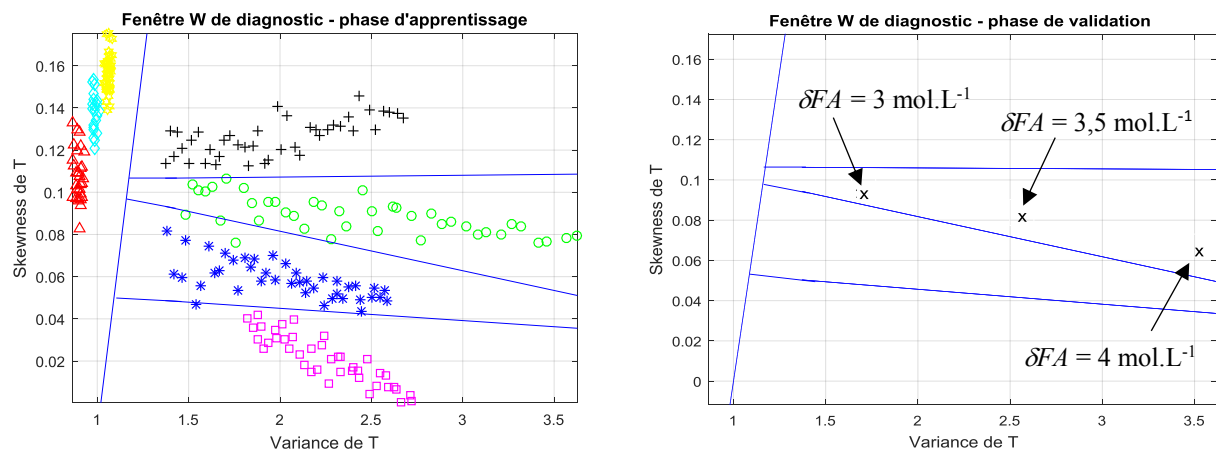
Localisation des défauts δFA :

Figure IV.A1. Localisation des défauts δFA à $t = 0s$ dans la fenêtre $W = [30s : 330s]$.

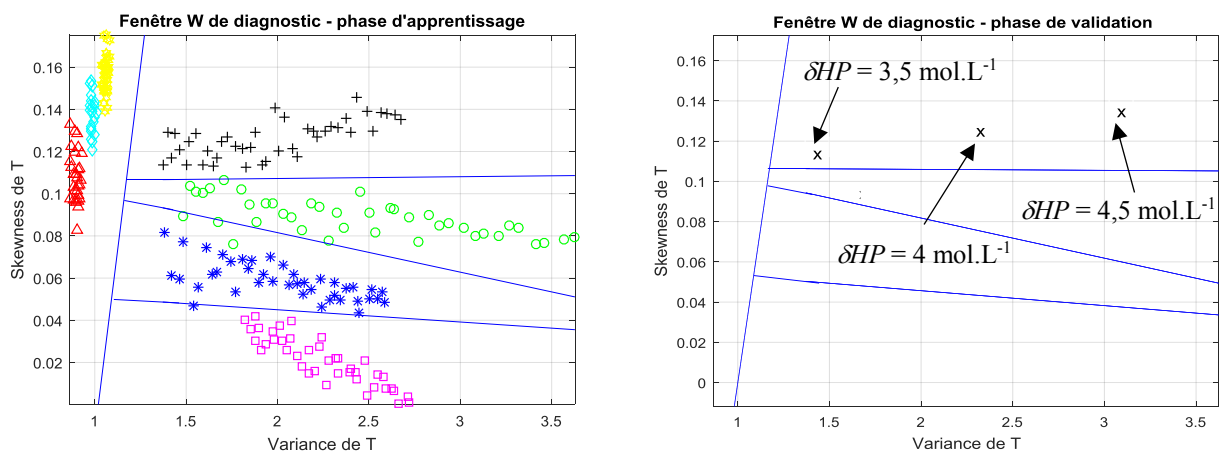
Localisation des défauts δHP :

Figure IV.A2. Localisation des défauts δHP à $t = 0s$ dans la fenêtre $W = [30s : 330s]$.

Localisation de défaut δCu :

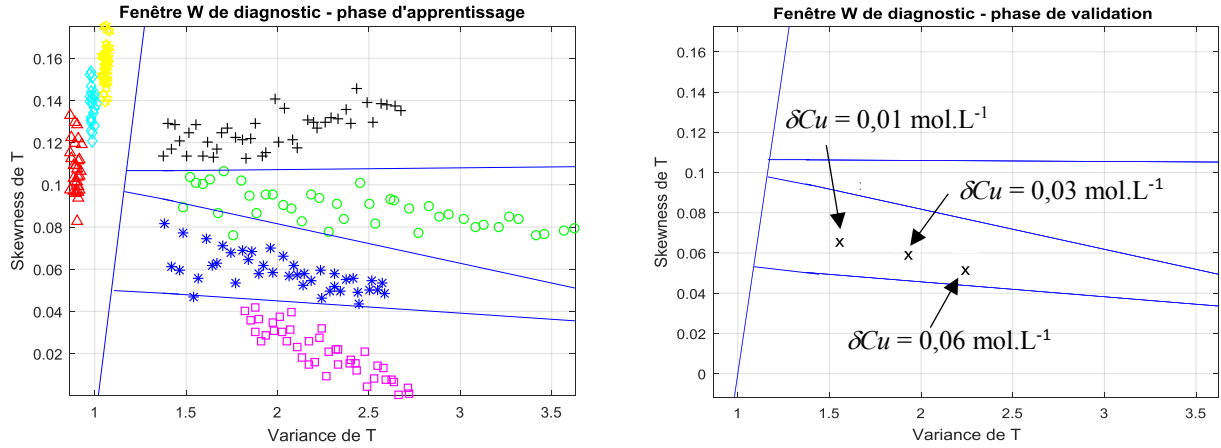


Figure IV.A3. Localisation des défauts δCu à $t = 0s$ dans la fenêtre $W = [30s : 330s]$.

Localisation de défaut δT_j :

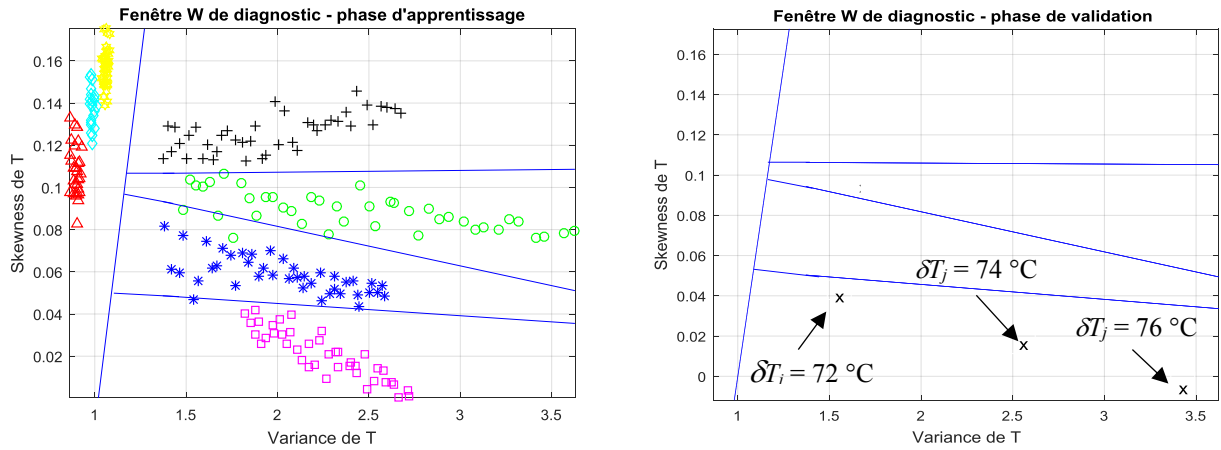


Figure IV.A4. Localisation des défauts δT_j à $t = 0s$ dans la fenêtre $W = [30s : 330s]$.

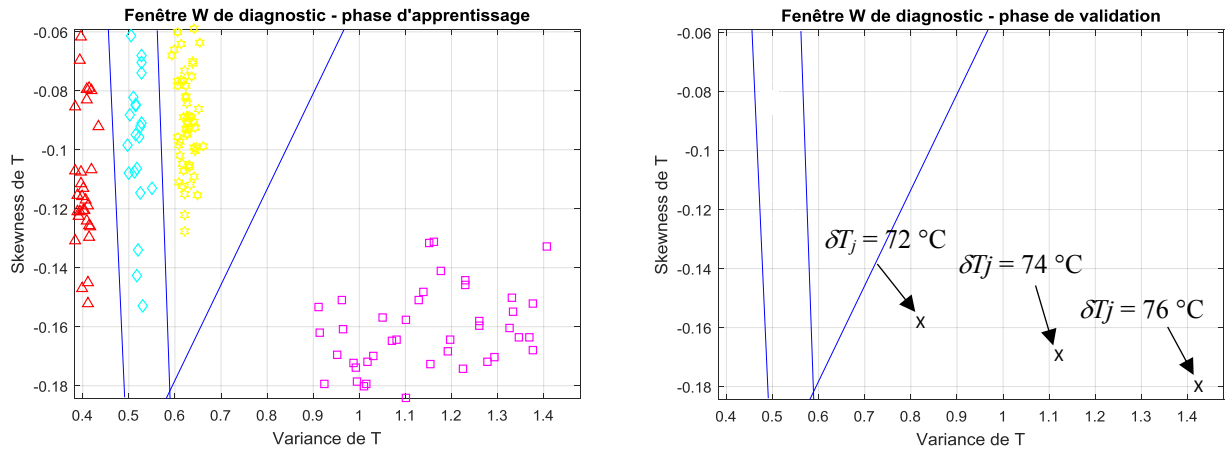


Figure IV.A5. Localisation des défauts δT_j à $t = 300s$ dans la fenêtre $W = [350s : 650s]$.

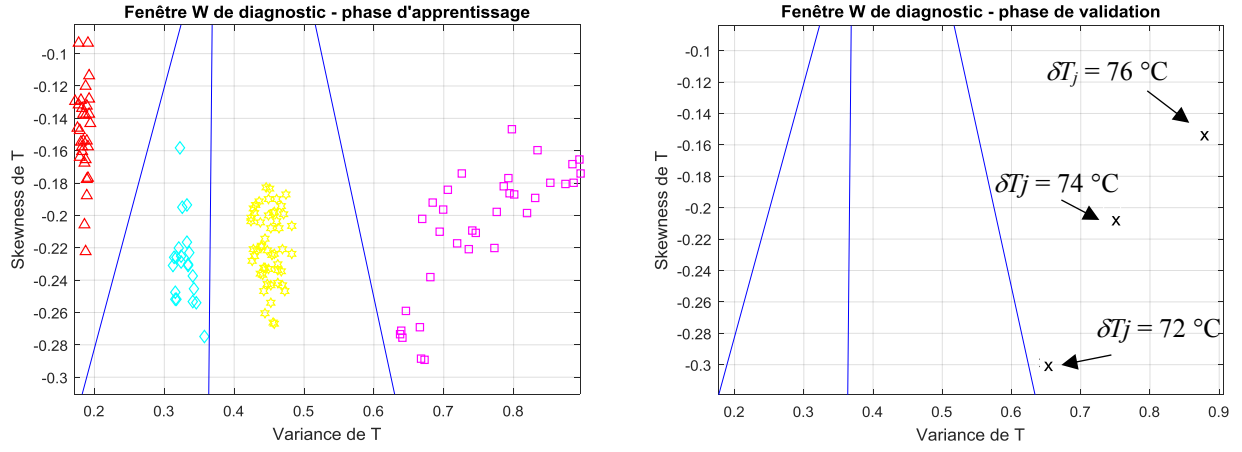


Figure IV.A6. Localisation des défauts δT_j à $t = 600s$ dans la fenêtre $W = [650s : 950s]$.

Localisation de défaut δN_{tr} :

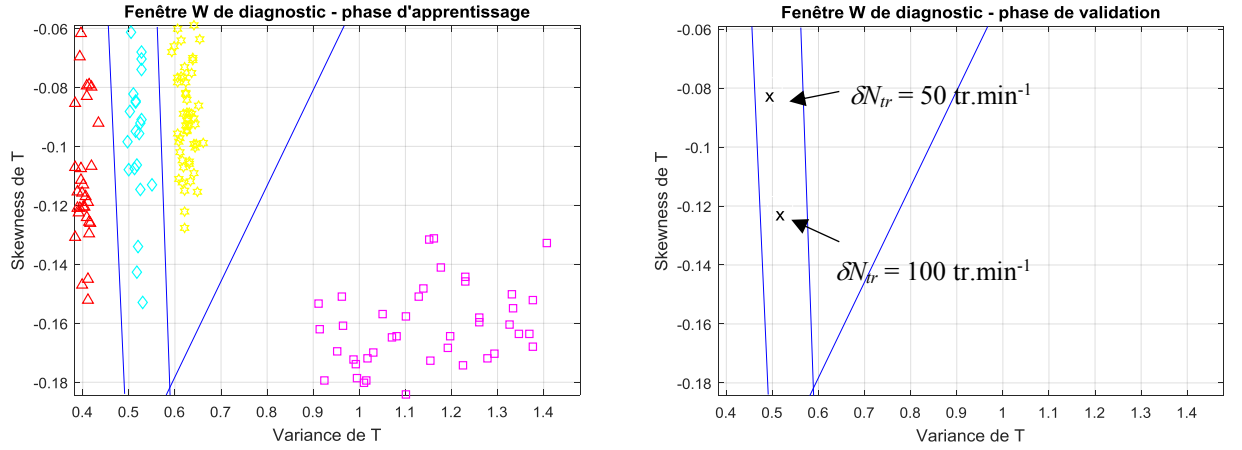


Figure IV.A7. Localisation des défauts δN_{tr} à $t = 0s$ dans la fenêtre $W = [350s : 650s]$.

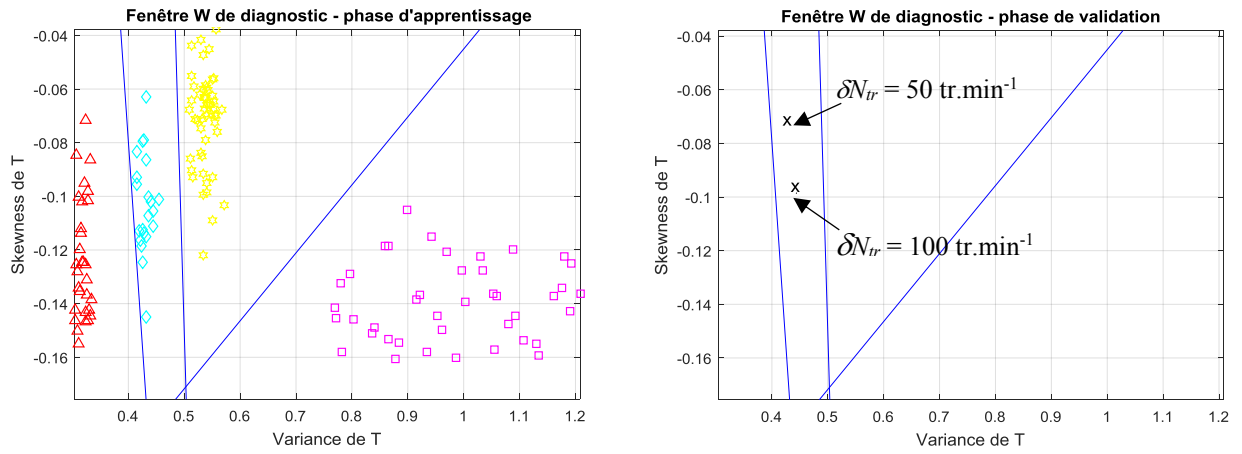


Figure IV.A8. Localisation des défauts δN_{tr} à $t = 300s$ dans la fenêtre $W = [450s : 750s]$.

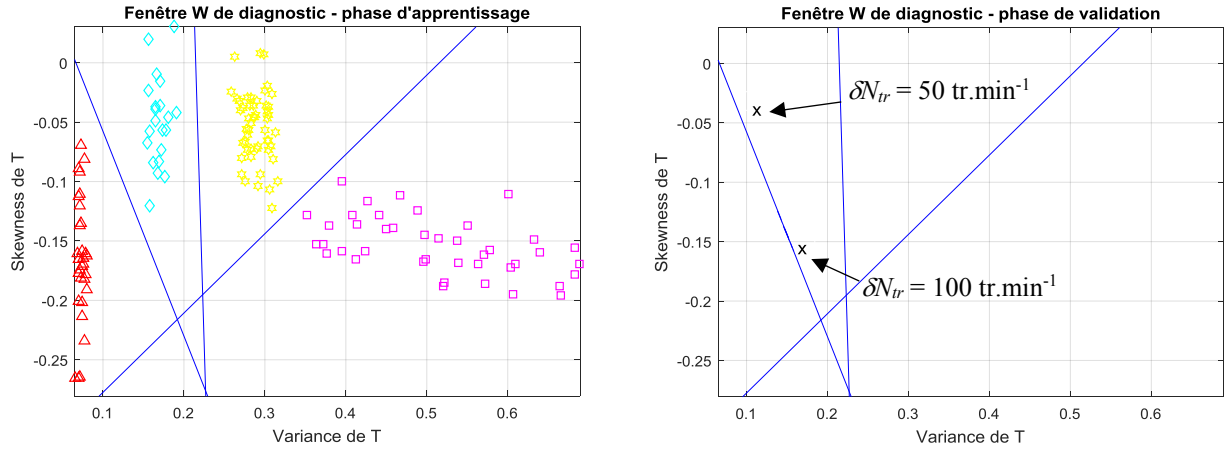


Figure IV.A9. Localisation des défauts δN_{tr} à $t = 600s$ dans la fenêtre $W = [950s : 1250s]$.

B) Les résultats expérimentaux de la localisation des défauts dans le réacteur semi-continu.

Les figures ci-dessous montrent la localisation des différents défauts δF_{FA} , δH_P , δC_u , δT_j , δN_{tr} et δQ_m testés lors de la validation expérimentale dans le réacteur semi-continu. Chaque figure montre le positionnement des séparateurs en phase d'apprentissage (réalisée avec des données de simulation) et l'utilisation des séparateurs en phase de validation.

Localisation de défaut δF_{FA} :

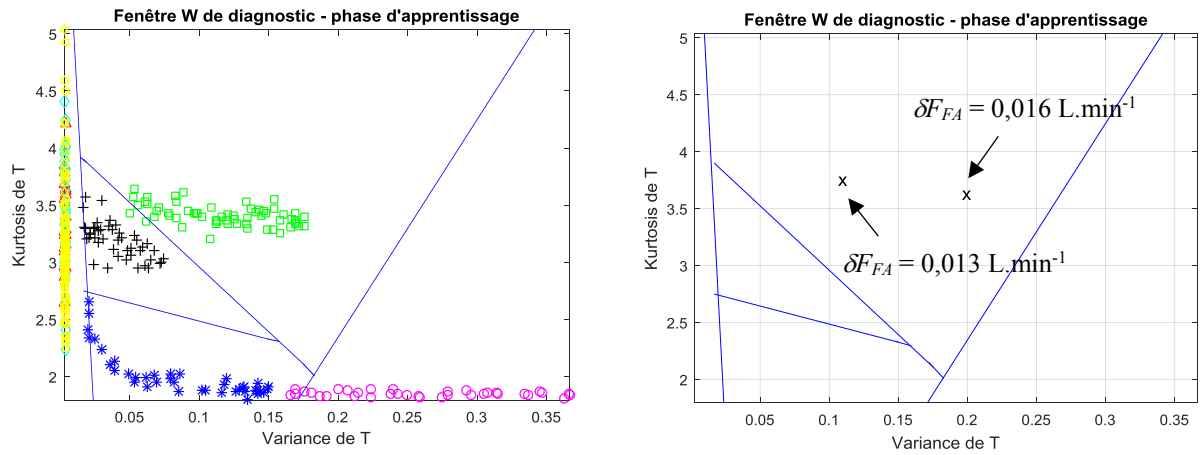


Figure IV.A10. Localisation des défauts δF_{FA} à $t = 0s$ dans la fenêtre $W = [30s : 330s]$.

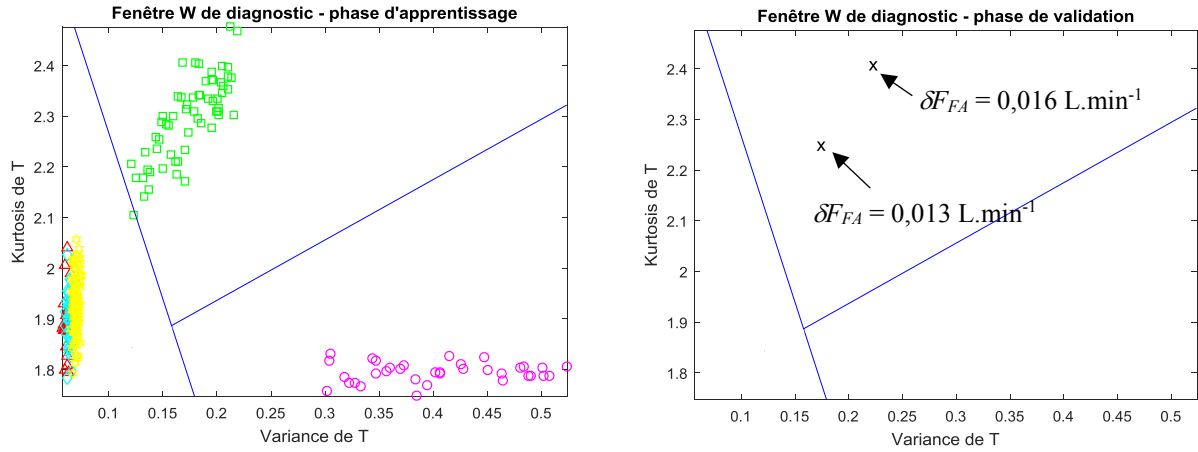


Figure IV.A11. Localisation des défauts δF_{FA} à $t = 300s$ dans la fenêtre $W = [350s : 650s]$.

Localisation de défaut δHP :

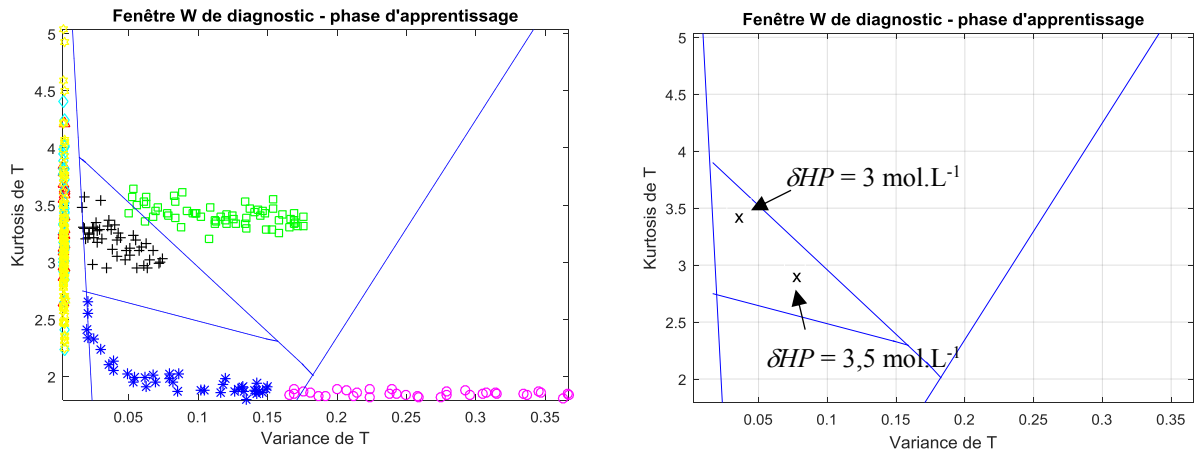


Figure IVA12. Localisation des défauts δHP à $t = 0s$ dans la fenêtre $W = [30s : 330s]$.

Localisation de défaut δCu :

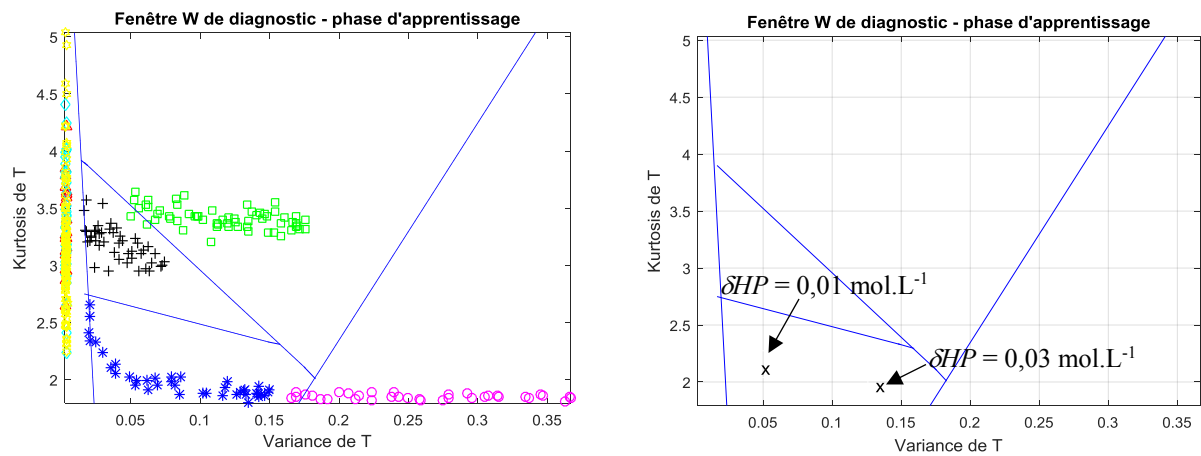


Figure IV.A13. Localisation des défauts δCu à $t = 0s$ dans la fenêtre $W = [30s : 330s]$.

Localisation de défaut δT_j :

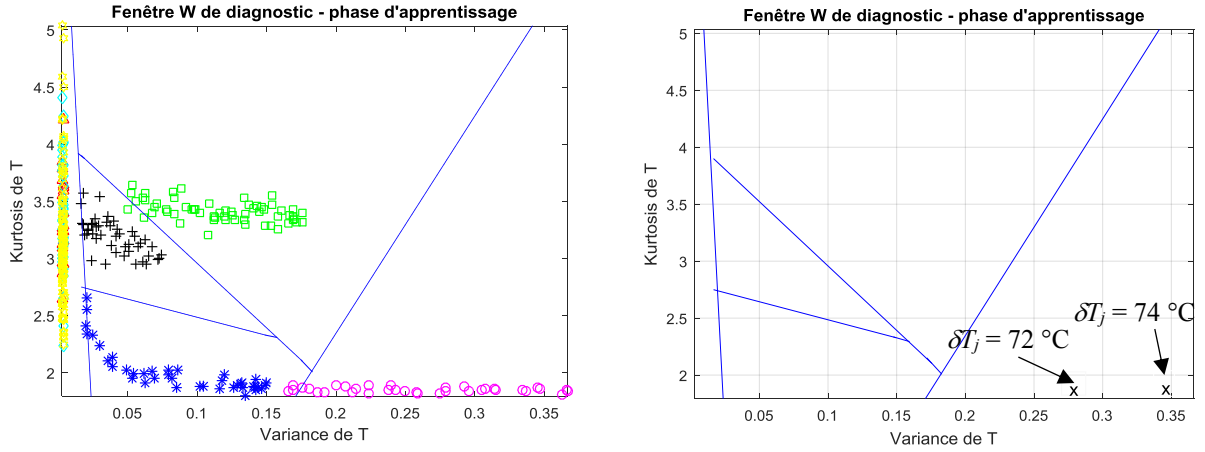


Figure IV.A14. Localisation des défauts δT_j à $t = 0s$ dans la fenêtre $W = [30s : 330s]$.

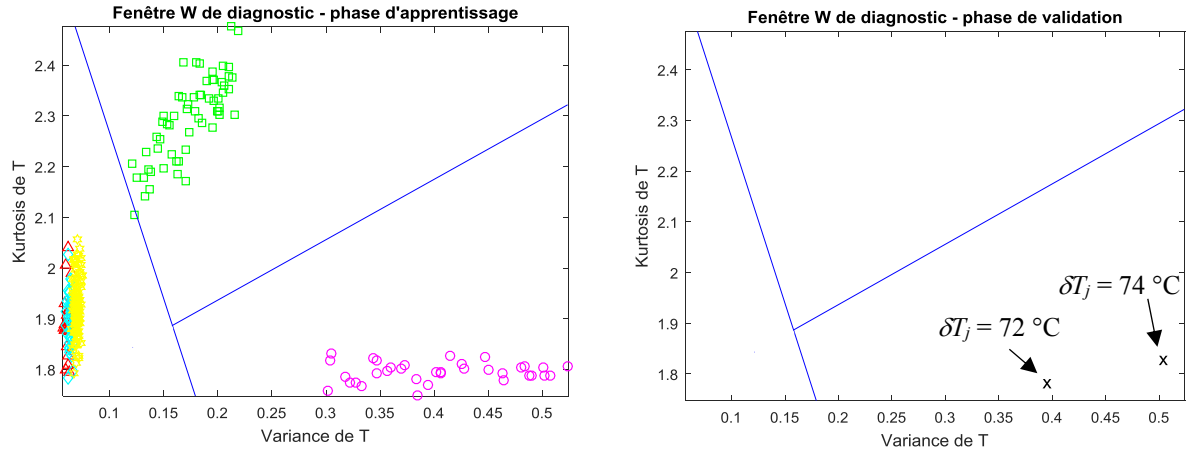


Figure IV.A15. Localisation des défauts δT_j à $t = 300s$ dans la fenêtre $W = [350s : 650s]$.

Localisation de défaut δN_{tr} :

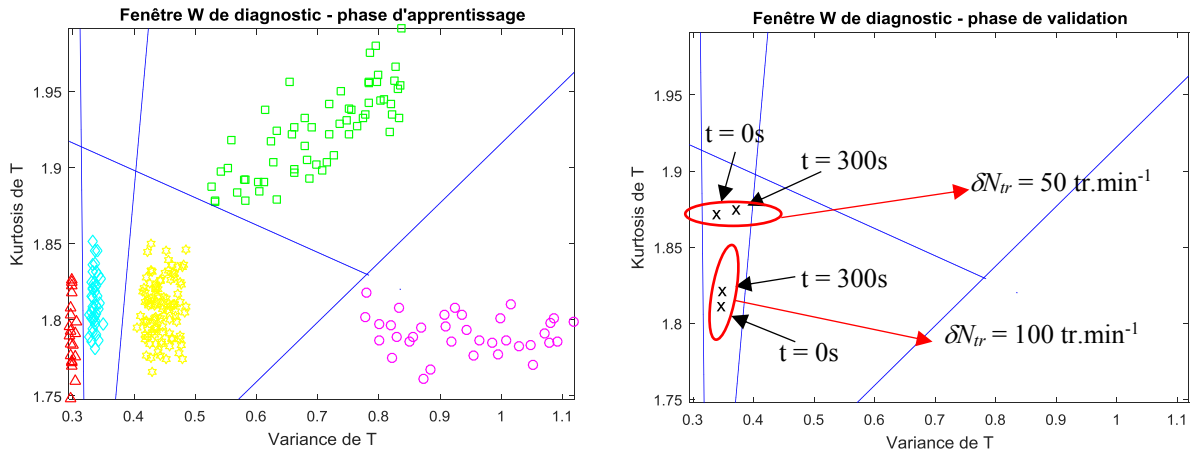


Figure IV.A16. Localisation des défauts δN_{tr} à $t = 700s$ dans la fenêtre $W = [750s : 1050s]$.

Production scientifique

Durant ma thèse, j'ai eu l'opportunité de publier des articles dans plusieurs journaux, et de participer à des manifestations scientifiques :

Articles :

- Vernières-Hassimi, L., Dakkoune, A., Abdelouahed, L., Estel, L., Leveneur, S. (2017). Zero-Order Versus Intrinsic Kinetics for the Determination of the Time to Maximum Rate under Adiabatic Conditions (TMRad): Application to the Decomposition of Hydrogen Peroxide. **Ind. Eng. Chem. Res.** 56, 13040–13049. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01291>
- Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Leveneur, S., Lefebvre, D., Estel, L. (2018). Risk analysis of French chemical industry. **Safety Science**, 105, 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2018.02.003>
- Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Leveneur, S., Lefebvre, D., Estel, L. (2018). Fault Detection in the Green Chemical Process: Application to an Exothermic Reaction, **Chemical Engineering Transactions**, Vol. 67, 43–48. <https://doi.org/10.3303/CET1867008>
- Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Leveneur, S., Lefebvre, D., Estel, L. (2019). Analysis of thermal runaway events in French chemical industry. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries** 62, 103938. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2019.103938>
- Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Lefebvre, D., Estel, L. (2019). Early detection and diagnosis of thermal runaway reactions using model-based approaches in batch reactors. Article soumis au journal **Computers and chemical Engineering**

Papier de conférence :

- Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Leveneur, S., Lefebvre, D., Estel, L. (2018). Model-based fault detection and isolation for chemical processes: Application to the prevention of thermal runaway, in 2018 **IEEE Symposium Series on Computational Intelligence (SSCI)**, p. 1352-1358. <https://doi.org/10.1109/SSCI.2018.8628709>
- Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Lefebvre, D., Estel, L. (2019). Prevention of thermal runaway risk in chemical process industries infrastructure by using model-based fault detection and diagnosis methods. **Critical Service continuity, Resilience and Security: Proceedings of the 56th ESReDA Seminar**, p. 68-80. ISBN 978-92-76-13359-9, doi:10.2760/23760, JRC118427

Communications :

- Présentation Oral : Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Leveneur, S., Lefebvre, D., Estel, L., Une étude statistique des accidents industriels chimiques en France : causes et conséquences, Congrès national de **la Société Française de Génie des Procédés (SFGP)**, Nancy, Juillet 2017.
- Présentation Poster : Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Leveneur, S., Lefebvre, D., Estel, L., Thermal runaway accidents: Comparison, causes and consequences, Congrès international de **World Congress of Chemical Engineering (WCCE)**, Barcelone, Octobre 2017.
- Présentation Oral : Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, S., Lefebvre, D., Estel, Analyse de la robustesse d'un procédé vert continu, Colloque national de **Fédération Gay-Lussac (FGL)**, Lyon, Décembre 2017.
- Présentation Poster : Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Leveneur, S., Lefebvre, D., Estel, L., Analysis of the robustness of a chemical process: Application to an exothermic chemical reaction, **journée des doctorants de l'ED PSIME et SPMII**, Caen, Avril 2018.
- Présentation Poster : Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Leveneur, S., Lefebvre, D., Estel, L., A method for fault detection by using an exothermicreaction model, congrès international de **Green Process Engineering (GPE)**, Toulouse, Juin 2018
- Présentation Oral: Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Leveneur, S., Lefebvre, D., Estel, L., Fault Detection in the Green Chemical Process: Application to an Exothermic Reaction, congrès international de **Safety and Environment in the Process and Power Industry (CISAP)**, Milan, Septembre 2018.
- Présentation Oral : Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Lefebvre, D., Estel, L., L'utilisation des méthodes de détection et de diagnostic pour la prévention des risques d'emballlement thermique, Congrès national de **la Société Française de Génie des Procédés (SFGP)**, Nantes, Octobre 2019.