



HAL
open science

Analyse de sensibilité globale appliquée à l'évaluation des risques thermiques

Elizabeth Antonia Garcia Hernandez

► **To cite this version:**

Elizabeth Antonia Garcia Hernandez. Analyse de sensibilité globale appliquée à l'évaluation des risques thermiques. Génie des procédés. Normandie Université, 2020. Français. NNT : 2020NORMIR10 . tel-04416455

HAL Id: tel-04416455

<https://theses.hal.science/tel-04416455v1>

Submitted on 25 Jan 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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 »

Analyse de sensibilité globale appliquée à l'évaluation des risques thermiques

Présentée et soutenue par
Elizabeth Antonia GARCIA HERNANDEZ

Thèse soutenue publiquement le 06 octobre 2020
devant le jury composé de

Thierry MEYER	Professeur, EPFL, Suisse	Rapporteur
Tapio SALMI	Professeur, Åbo Akademi University, Finlande	Rapporteur
Dimitri LEFEBVRE	Professeur, Université Le Havre, France	Examineur
Jean-François PORTHA	MCF, ENSIC Université de Lorraine, France	Examineur
Lamiae VERNIERES-HASSIMI	MCF, LSPC, INSA Rouen, France	Encadrante de thèse
Sébastien LEVENEUR	MCF-HDR, LSPC, INSA Rouen, France	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Sébastien LEVENEUR, laboratoire LSPC EA 4704



A mes parents et soeurs,

CV

Elizabeth A. GARCIA HERNANDEZ



Née en 1991 à Saint Domingue, République Dominicaine

FORMATIONS

Thèse de Doctorat | 2020

LSPC , INSA Rouen Normandie, Rouen France

Master 2 | 2017

Energie, Fluides et Optique (EFO) | INSA Rouen Normandie, Rouen, France

Master 1 | 2016

Génie des Procédés Chimiques, Universidad Autónoma de Santo Domingo (UASD) Saint Domingue, République Dominicaine

Diplôme d'ingénieur | 2014

Génie de Procédés Chimiques, Universidad Autónoma de Santo Domingo (UASD) Saint Domingue, République Dominicaine

Expériences Professionnelles

Jan 2014 – Août 2015: Responsable de la Sécurité Alimentaire

- . Assistant du département sécurité alimentaire et industrielle

Juin 2013 – Août 2013: Stage Industrielle

CEREALES EN GENERAL SAS, Santo Domingo, République Dominicaine

Encadrement

2017: Projet de recherche de Lefebvre Baptiste «Calorimétrie appliqués à des réactions exothermiques», LSPC, INSA Rouen Normandie.

2018: Projet de recherche de Camilla Ribeiro «Utilisation de la calorimétrie pour le suivi de réactions exothermiques: condition isotherme, isopéribolique et adiabatique», INSA Rouen Normandie

2018: Projet de recherche de Balbis Huete Josefa «Utilisation de la calorimétrie pour le suivi de réactions exothermiques: condition isotherme», INSA Rouen Normandie

2018: Projet de recherche de Romain Rouges «Utilisation de la calorimétrie pour le suivi de réactions exothermiques: condition isopéribolique», INSA Rouen de Normandie

Enseignement

2018 – 2019: Travaux pratiques en génie des procédés (BAC + 5, BAC + 4 et BAC + 3) à l'INSA Rouen Normandie

Remerciements

*« La reconnaissance est le seul plaisir
qui ne soit jamais mêlé de
honte ou de regrets ».*

Louis-Philippe de Ségur

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, M. Sébastien LEVENEUR, pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la direction scientifique de mes travaux. Je lui suis reconnaissante de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, et de son efficacité. Je lui remercie pour ses multiples conseils, personnels et professionnels, pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, sa franchise et sa sympathie. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité et son respect, sa préoccupation pour moi et les aides infinis qu'il m'a toujours offertes. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral que je n'oublierai jamais.

J'adresse de chaleureux remerciements à mon encadrant de thèse, Mme. Lamiae VERNIERES-HASSIMI, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse, pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute. Elle m'a beaucoup appris, j'ai apprécié son enthousiasme et sa sympathie.

Un merci spécial à l'ingénieur Jose Joaquín Reyes Acevedo et l'ingénieur Elsa Acosta Piantini, M. Sc de l'Université Autonome de Saint-Domingue, République dominicaine, pour tout leur soutien pendant la période de mes études en France.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury : Thierry MEYER, Tapio SALMI, Dimitri LEFEBVRE, Jean-François PORTHA, Lamiae VERNIERES-HASSIMI et Sébastien LEVENEUR.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de différents financeurs, au travers de leur soutien matériel et/ou économique : le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Science et de la Technologie de la République Dominicaine (MESCYT) et son programme d'excellence CALIOPE, le projet AMED financé avec le soutien de l'Union Européenne avec le Fonds Européen de Développement Régional (FEDER) et le Conseil Régional de Normandie.

Je remercie tout particulièrement mon laboratoire d'accueil, LSPC et j'adresse toute ma gratitude aux permanents pour leur soutien logistique et techniques : Bruno DARONAT, Jean-Pierre HEBERT, Sylvie POUBELLE, Maria PEREIRA, Giovanna DELAMARE, Bechara TAOUK, Alain LEDOUX, Lionel ESTEL, merci beaucoup pour aider dans la réalisation de ce travail.

Je n'oublie évidemment pas mes amis et camarades doctorants du LSPC, Marie DÉCULTOT, Chetna MOHABEER, Jundong WANG, etc avec lesquels j'ai partagé tous ces instants autour d'un apéro ou d'un café ont été autant de moments de détente indispensables pour une complète expression scientifique. Je souhaite remercier spécialement à Yanjung WANG, Xiaoshuang CAI, Xiaojia LU, Balkydia CAMPUSANO, Rosy VALDEZ, Jose DELGADO, Michael JABBOUR, pour leur sympathie, leur amitié. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec eux. Le cadre de travail était idéal.

Je remercie tout particulièrement mon amie Lilivet UBIERA qui, en plus de partager mes collations rapides, a su être présent à tout instant. Son soutien et ses remarques parfois difficiles à entendre ont été autant de mains tendues. Nous nous suivons depuis bien des années et les obstacles franchis ensemble, ne se comptent plus. C'est avec plaisir qu'une fois de plus, je le retrouve à mes côtés pour un moment fort de ma vie, rappelle-toi « Me siento grande por ti...

♪ »

Je remercie toutes les personnes formidables que j'ai rencontrées par le biais du LSPC, Anna Laura GARBETTI, Mariasole CIPOLLETTA, Alejandra MELLE, Alessandra ROSELLI, Sergio DE LEON, Otoniel LARA, Houda ARIBA, Sarah CAPECCHI, Sindi BACO... Merci pour votre support et vos encouragements. Je pense toujours à vous.

A titre plus personnel, mes remerciements vont aussi à mes parents Emiliano GARCIA et Maria HERNANDEZ DE GARCIA qui m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final et qui ont été mon exemple à suivre depuis mon plus jeune âge. Sa persévérance et son dévouement ont été la base et la clé de ce que je représente aujourd'hui en tant que personne et professionnel.

Merci à mes sœurs Katherine GARCIA, Yudith GARCIA pour être toujours présente. Merci à ma famille Daniel GARCIA, Bienvenido GARCIA, Richard GARCIA, Amauris GARCIA, Yahaira Martinez, Pamela Ramirez, David « Genaro » CEPEDA, mes petites Jahel-Junior-Jadihel-Thiago-Gerald et à mes amis Esther FRIAS, Paola GRULLON, Candido ACOSTA et Yissel MARRERO, que malgré la distance ont toujours été présents.

Merci à toutes et à tous.

Rouen, France

Octobre, 2020

Elizabeth Garcia

Abstract

Thermal runaway is still an important cause of accident in chemical industry. To evaluate the risk of such events, thermal risk assessment, which is a part of process safety, must be done. This assessment determines the safe operating conditions of a process by evaluating the thermal risk of an exothermic reaction system.

Nevertheless, based on thermal risk assessment, it is not possible to know which model inputs (e.g., reaction temperature, initial concentrations...) have the most influence on the thermal risk parameters. The knowledge of the most influential model inputs on thermal risk parameters is important to establish adequate safety barriers and control system.

This thesis is focused in the use of Global Sensitivity Analysis to evaluate the influence of model inputs and their interaction on thermal risk parameters. Sobol' method, a global sensitivity analysis, was chosen to estimate the sensitivity indices.

This method was applied on two different cases of exothermic reactions: hydrolysis of acetic anhydride and the epoxidation of cottonseed oil by performic acid, in semibatch mode under isoperibolic conditions. The maximum reaction temperature and the time to reach this maximum reaction temperature were chosen as thermal risk parameters. We have also studied the influence of model inputs on the temperature rise.

In the sensitivity indices of Sobol', for the first case study, it appeared that two parameters have the most influence on maximum reaction temperature and the temperature rise: the total volume added of acetic anhydride and the heat transfer fluid temperature, and one parameter for the time to reach this temperature: the heat transfer fluid temperature.

For the epoxidation of cottonseed oil, it appeared also that two parameters have the most influence on maximum reaction temperature and the temperature rise: the initial concentration of hydrogen peroxide and the heat transfer fluid temperature, and one parameter for the time to reach this temperature: the heat transfer fluid temperature.

From the results obtained by Sobol' method for the epoxidation of cottonseed oil, one could express the implicit relationship between the most influence model inputs on maximum reaction temperature.

This parametric model allows to estimate the heat transfer fluid temperature to apply in order to mitigate the error that may occur during the set-up of these model inputs.

Résumé

L'emballage thermique est toujours une cause importante d'accident dans l'industrie chimique. Pour évaluer le risque de tels événements, une évaluation du risque thermique, qui fait partie de la sécurité des processus, doit être effectuée. Cette évaluation détermine les conditions de fonctionnement sûres d'un procédé en évaluant le risque thermique d'un système de réactions exothermiques.

Néanmoins, sur la base de l'évaluation du risque thermique, il n'est pas possible de savoir quelles entrées du modèle ont le plus d'influence sur les paramètres de risque thermique. La connaissance des entrées de modèle les plus influentes sur les paramètres de risque thermique est importante pour établir des barrières de sécurité et un système de contrôle adéquat.

Cette thèse se concentre sur l'utilisation de l'analyse de sensibilité globale pour évaluer l'influence des entrées du modèle et leur interaction sur les paramètres de risque thermique. La méthode de Sobol' est celle choisie comme analyse de sensibilité globale pour estimer les indices de sensibilité.

Cette méthode a été réalisée sur deux cas d'études différents de réactions exothermiques : l'hydrolyse de l'anhydride acétique (réaction simple en système homogène) et l'époxidation de l'huile de coton par l'acide performique (plusieurs réactions exothermiques en milieu liquide-liquide), en mode semi-discontinu dans des conditions isopériboliques. La température maximale de la réaction et le temps pour atteindre cette température maximale de réaction ont été choisis comme paramètres de risque thermique. Nous avons également étudié l'influence des entrées du modèle sur l'élévation de la température.

Pour le premier cas d'étude, il est apparu que deux entrées ont le plus d'influence sur la température maximale de la réaction et l'élévation de la température : le volume total ajouté d'anhydride acétique et la température du fluide caloporteur, et une entrée pour le temps pour atteindre la température maximale de la réaction : la température du fluide caloporteur.

Pour l'époxidation de l'huile de coton, il est également apparu que deux entrées ont le plus d'influence sur la température maximale de la réaction et l'élévation de la température : la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène et la température du fluide caloporteur, et une entrée pour le temps pour atteindre la température maximale de la réaction : la température du fluide caloporteur.

À partir des résultats obtenus par la méthode de Sobol', pour l'époxidation de l'huile de coton, on a pu exprimer la relation implicite entre les entrées du modèle les plus influentes sur la température maximale de la réaction sous la forme d'un modèle paramétrique.

Ce modèle paramétrique permet d'estimer la température du fluide caloporteur à appliquer afin d'atténuer l'erreur qui peut se produire lors de la mise en place de ces entrées du modèle.

Liste des publications liées à ce travail

- I. **E.A. Garcia-Hernandez**, C. Ribeiro Souza, L. Vernières-Hassimi, S. Leveneur, Kinetic modeling using temperature as an on-line measurement: Application to the hydrolysis of acetic anhydride, a revisited kinetic model, *Thermochimica Acta*, Vol. 682, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178409>

- II. **E.A. Garcia-Hernandez**, M. E. Elmoukrie, S. Leveneur, B. Gourich, L. Vernières-Hassimi, Global sensitivity analysis to identify influential model input on thermal risk parameters: to cottonseed oil epoxidation. ([Soumis](#))

- III. **E.A. Garcia-Hernandez**, L. Vernières-Hassimi, S. Leveneur, *The aid of global sensitivity analysis for the development of alternative method to prevent thermal runaway*. ([En cours de préparation](#))

Table des Matières

Glossaire	1
INTRODUCTION	3
CHAPITRE I.- Etat de l'art	
1.1. Accidents dans l'industrie chimique	11
1.2. Types de risques	12
1.3. Risque des réactions chimiques : Emballement Thermique	13
1.4. Evaluation des risques des procédés chimiques	15
1.5. Evaluation des risques thermiques	17
1.6. Modèles cinétiques	22
1.7. Analyse de Sensibilité	25
Références	30
CHAPITRE II.- Cas d'étude I : Hydrolyse de l'anhydride acétique (Partie A)	
2.1. Calorimétrie	36
2.2. Section expérimentale	37
2.3. Résultats et discussion	42
2.4. Conclusions	62
Nomenclature	63
Références	65
CHAPITRE III.- Cas d'étude I : Hydrolyse de l'anhydride acétique (Partie B)	
3.1. Méthodologie	69
3.2. Résultats et discussion	72
3.3. Indices de Sobol' selon la valeur du coefficient de transfert thermique	80
3.4. Conclusions	86
Nomenclature	87
Références	88

CHAPITRE IV.- Cas d'étude II : Epoxidation d'huile de coton

4.1.	Méthodologie	92
4.2.	Résultats et discussions	98
4.3.	Indices de Sobol' selon la valeur du coefficient de transfert thermique	105
4.4.	Conclusions	110
	Références	112

CHAPITRE V.- Contrôle du système réactionnel : Epoxidation d'huile de coton

5.1.	Méthodologie	115
5.2.	Résultats et discussions	117
5.3.	Conclusions	135
	Références	136

CONCLUSION GENERALE	137
----------------------------	-----

PERSPECTIVES	140
---------------------	-----

ANNEXES.- Méthode de Sobol'

A.1.	ASG-BV : Méthode de Sobol'	144
A.2.	Méthodes d'échantillonnage	147
A.3.	Calcul des indices de Sobol'	149
A.4.	Données cinétiques de l'époxidation de l'huile de coton	151
	Références	154

Liste de Tableaux	155
--------------------------	-----

Liste de Schémas	157
-------------------------	-----

Liste de Figures	157
-------------------------	-----

Glossaire

Vous trouverez ci-dessous une compilation de mots qui ont été utilisés dans cette thèse avec les définitions ou explications auxquelles nous nous référons.

- Danger

Propriété intrinsèque d'un produit, d'un équipement ou d'une situation susceptible de causer un accident. **P. Ex.** *Le contact physique avec des produits chimiques est un danger.*

- Risque

Situation impliquant une exposition à un danger. Le « risque » est défini comme le produit de la gravité d'un incident potentiel par sa probabilité d'occurrence. **P. Ex.** *Il existe un risque explosion par la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition.*

- Accident

Tout phénomène morbide qui survient d'un processus industriel. **P. Ex.** *Une explosion massive d'une grande quantité de nitrate d'ammonium dans le port de Beyrouth, au Liban, a rasé une grande partie du port et endommagé des bâtiments dans toute la ville. La cause de l'accident fait l'objet d'une enquête, mais on pense qu'elle est liée à un incendie dans un entrepôt de feux d'artifice à proximité.*

- Evènement

Accident d'emballement thermique qui se produit à certain moment. **P. Ex.** *Il surcharge le système pour créer une réaction incontrôlable. L'évènement qui en a résulté a produit un nuage de gaz toxique.*

- Scénarios

Synonyme d'évènement. **P. Ex.** *Il surcharge le système pour créer une réaction incontrôlable. Le scénario qui en a résulté a produit un nuage de gaz toxique.*

- Entrée du modèle /paramètre d'entrée

C'est une variable du système contrôlé qui est choisie de telle manière qu'au moyen de sa manipulation, le système atteint un certain objectif. **P. Ex.** *La Vitesse d'écoulement à travers un échangeur de chaleur est l'entrée du modèle qui modifierait la quantité d'énergie mise dans le processus.*

- Sortie du modèle

C'est une « variable » du système contrôlé qui est choisie de telle manière qu'à travers son étude, on analyse si le système répond ou non aux objectifs proposés. Celle-ci est la variable du procédé qui est mesurée et contrôlée et qui change avec l'avancement du processus. **P. Ex.** *Dans la réaction de combustion, la quantité de gaz CO_2 qui sort de la réaction représente une des sorties du modèle.*

INTRODUCTION

Contexte

Les accidents dans les usines chimiques industrielles représentent une menace élevée en raison des substances dangereuses qui sont généralement manipulées dans les procédés. Ces procédés peuvent impliquer le mélange de produits chimiques dangereux en grand volume en utilisant des conditions opératoires sévères (forte température et pression), celles-ci sont contrôlées par des opérateurs et des automates. L'échec de ces contrôles ou une conception incorrecte du procédé (mauvais dimensionnement et/ou mauvaises conditions opératoires) peut entraîner une perte de contrôle du procédé, ce qui peut générer une situation d'emballement thermique non contrôlée. Cet emballement thermique peut provoquer une surpression dans le procédé conduisant à des effets missiles et projection de matériaux sur les opérateurs et en dehors de l'usine.

Plusieurs auteurs ont montré que l'emballement thermique est l'un des principaux scénarii d'accidents dans l'industrie chimique. Balasubramanian et Louvar^[1] ont mis en évidence ce fait pour l'industrie chimique américaine entre 1990 et 2000, où 26% des accidents majeurs aux États-Unis étaient dus à un emballement thermique.

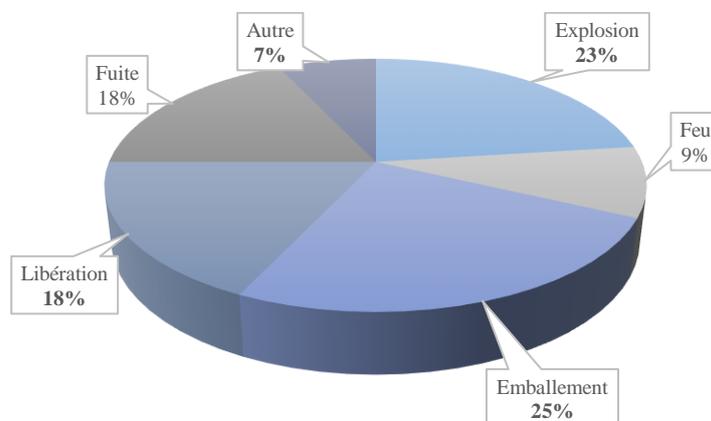


Figure I. 1. Répartition des scénarios dans l'industrie chimique française sur la période 1974-2014^[2]

La Figure I. 1 montre l'étude réalisée par Dakkouné *et al.*^[2] concernant l'analyse des risques de l'industrie chimique française, où ils ont constaté que l'emballement thermique était la première cause d'accident dans ce secteur avec environ 25% des événements de 1974 à 2014. Dakkouné *et al.*^[2] ont aussi montré que l'erreur de l'opérateur est la principale cause initiale d'accidents dans les industries chimiques (environ 40% des événements).

Au cours d'un procédé chimique, les opérateurs sont impliqués dans de nombreuses situations telles que la préparation des réactifs et / ou la mise en place des conditions de fonctionnement comme les températures du procédé, la vitesse d'alimentation, le temps d'addition, etc. Lorsqu'une anomalie ou erreur se produit dans l'un des processus de production, l'opérateur a souvent un temps limité pour prendre des mesures correctives ou évacuer avant que la situation ne devienne dangereuse. Il est essentiel que les concepteurs de systèmes et les professionnels de la sécurité puissent évaluer comment une erreur dans les conditions de fonctionnements peut entraîner une perte de contrôle de la température.

Dans ces circonstances, une étude des risques thermique des réactions chimiques est essentielle. Pour cela, il est important de déterminer les paramètres de risque thermique et les conditions de fonctionnements qui ont une influence sur ces paramètres, afin de pouvoir les classer et mettre la priorité au moment d'établir des barrières de sécurité.

L'étude des risques thermiques dans la littérature aborde peu l'influence des paramètres de fonctionnement (d'entrée) sur le risque thermique. En effet, l'évaluation des risques d'un système chimique est souvent effectuée dans un réacteur fermé en condition adiabatique, ce qui ne correspond pas la réalité.

Les modèles cinétiques développés à partir des systèmes adiabatiques, ne sont pas toujours suffisamment avancés (car ils ne prennent pas en compte toutes les réactions secondaires ou l'évaporation) ne nous permettant pas d'étudier correctement l'influence des paramètres d'entrée sur les paramètres de risques.

La Problématique et les hypothèses

Pour effectuer une évaluation perspicace du risque thermique d'un réacteur chimique, il faut disposer d'un modèle mathématique avancé (obtenu à partir d'expériences cinétiques) prenant en compte les phénomènes cinétiques, thermodynamiques et de transfert de chaleur. Néanmoins, ces modèles ne permettent pas d'obtenir des relations explicites et simples entre les paramètres de risque thermique et les conditions de fonctionnement, rendant difficile d'extrapoler ces données pour trouver les entrées (paramètres de fonctionnement) les plus influentes sur les paramètres de risque thermique dans des conditions non adiabatiques.

L'évaluation de l'influence des entrées sur le risque thermique est difficile. Il convient de prendre en compte les caractéristiques du réacteur (géométrie, nature du caloporteur, turbine...), les conditions de fonctionnement appliquées au réacteur (pression, température...), la cinétique et la thermodynamique du système de réaction chimique. Ainsi, il faut trouver une méthode mathématique pour évaluer l'influence de ces entrées et leurs interactions. Pour surmonter ces problèmes, l'analyse de sensibilité (AS) peut être la méthode appropriée.

L'analyse de sensibilité évalue comment l'impact des incertitudes d'entrée du modèle mathématique peut être réparti, qualitativement ou quantitativement, aux différentes incertitudes de sortie du modèle^[3]. L'AS permettra d'identifier l'influence des conditions de fonctionnement sur les paramètres de risque thermique dans cette étude.

Les approches d'analyse de sensibilité sont classées de façon générale en analyse de sensibilité locale (ASL) et analyse de sensibilité globale (ASG) et leurs respectives ramifications. Parmi les différentes méthodes d'ASG, celle de Sobol'^[4] peut quantifier la contribution de chaque entrée de modèle et leurs interactions à la variance de la sortie du modèle.

Objectif de la Thèse

Dans cette thèse, l'analyse de sensibilité globale-Méthode de Sobol' est proposée comme un outil mathématique pour déterminer les entrées du modèle les plus influentes sur les paramètres de risque thermique.

Les objectifs principaux de ce travail de thèse consistent à :

1. Application de la méthode de Sobol' à deux systèmes réactionnels
 - Un système en phase homogène avec une seule réaction : Hydrolyse de l'anhydride acétique
 - Un système en milieu diphasique avec plusieurs réactions : Epoxidation de l'huile de coton. Un modèle cinétique en condition isopéribolique a été développé par un ancien doctorant du LSPC (Dr. Jun Liu Zheng).
2. Détermination des paramètres de fonctionnement les plus influents sur les paramètres de risque thermique
3. Développer des systèmes de contrôle avec des modèles paramétriques, créés à partir des résultats obtenus de l'ASG.

Le manuscrit de cette thèse comporte quatre chapitres :

- Le chapitre I présente généralement les accidents dans l'industrie chimique, le risque dans l'industrie chimique : son évaluation, problématique et introduction de l'analyse de sensibilité comme possible solution.
- Le chapitre II porte la partie A du premier cas d'étude : le modèle mathématique l'hydrolyse de l'anhydride acétique (étude cinétique et calorimétrique)
- Le chapitre III porte la partie B du premier cas d'étude : l'application de la méthode de Sobol' sur l'hydrolyse de l'anhydride acétique
- Le chapitre IV présente le second cas d'étude : l'application de la méthode de Sobol' sur l'époxidation de l'huile de coton
- Le chapitre V est consacré à créer un modèle paramétrique est l'utiliser pour développer un système de contrôle pour l'époxidation de l'huile de coton
- Les annexes de cette étude sont consacrées à l'explication de la méthode d'analyse de sensibilité choisie, méthode de Sobol'.

Références

- [1] S. G. Balasubramanian, J. F. Louvar, *Process Saf. Prog.* **2002**, 21, 237.
- [2] A. Dakkoune, L. Vernières-Hassimi, S. Leveneur, D. Lefebvre, L. Estel, *Saf. Sci.* **2018**, 105, 77.
- [3] A. Saltelli, M. Ratto, T. Andres, F. Campolongo, J. Cariboni, D. Gatelli, M. Saisana, S. Tarantola, *Global Sensitivity Analysis. The Primer*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2007**.
- [4] I. M. Sobol, “Sensitivity Estimates for Nonlinear Mathematical Models,” *undefined*, **1993**, accessed on May 24, 2020, /paper/Sensitivity-Estimates-for-Nonlinear-Mathematical-Sobol/3e0b415213a580254226fdbcbfc9980b70dd0468.



Dans ce chapitre, nous présentons les risques associés aux accidents dans l'industrie et comment la plupart d'entre eux sont due à la perte de contrôle de température. Nous abordons ensuite les méthodes classiques d'évaluation des risques thermiques et les limites de ces méthodes. Pour finir, l'analyse de sensibilité est introduite en tant qu'outil mathématique pouvant nous aider à déterminer l'influence des paramètres d'entrée sur le risque thermique.

1.1.	Accidents dans l'industrie chimique	11
1.2.	Types de risques	12
1.2.1.	Risque des réactions chimiques.....	12
1.2.2.	Risques opérationnels (incendie et explosion)	12
1.2.3.	Risques toxiques.....	12
1.2.4.	Risques environnementaux	12
1.3.	Risque des réactions chimiques : Emballément Thermique	13
1.4.	Evaluation des risques des procédés chimiques	15
1.5.	Evaluation des risques thermiques	17
1.6.	Modèles cinétiques	22
1.7.	Analyse de Sensibilité	25
1.7.1.	Cadre général de l'analyse de sensibilité.....	25
1.7.2.	Aperçu des méthodes d'analyse de sensibilité.....	26
1.7.2.1.	<i>Analyse de sensibilité locale (ASL)</i>	26
1.7.2.2.	<i>Analyse de sensibilité globale (ASG)</i>	26
1.7.3.	Méthodes d'AS.....	26
1.7.4.	Choix d'une méthode d'AS appropriée	28
1.7.5.	L'analyse' de sensibilité globale basée sur la variance (ASG-BV).....	28
1.7.5.1.	<i>Méthodes basée sur la variance</i>	29
	Références	30

1.1. Accidents dans l'industrie chimique

La maîtrise des risques thermiques est devenue une préoccupation majeure de nos jours. En effet, suite à de nombreuses catastrophes industrielles il est indispensable de pouvoir anticiper, prévoir et contrôler parfaitement les réactions dans le milieu industriel.

De nombreux accidents impliquant des substances chimiques ont généré des catastrophes humaines et / ou environnementales dans le passé, sans parler de la préoccupation constante de la population concernant la sécurité des installations industrielles. La pire catastrophe industrielle au monde survenu en 1984 à Bhopal, Inde, a été particulièrement tragique, où on estime que près de 20 000 personnes sont mortes directement et près de 200 000 personnes ont été exposées au gaz toxique à des degrés divers^[1].

Un autre accident important est celui qui s'est produit à Seveso, en Italie, en 1976. Cet événement est devenu internationalement connu comme la catastrophe de Seveso, du nom de la communauté la plus gravement touchée. Environ 3000 kg de produits chimiques ont été rejetés dans l'air^[2]. Les quatre municipalités les plus touchées comprenaient Seveso (17 000 habitants en 1976), Meda (19 000), Desio (33 000) et Cesano Maderno (34 000). Deux autres municipalités, Barlassina (6000) et Bovisio Masciago (11 000), ont été soumises à des restrictions post-accidentelles. La chloracné était le seul effet établi avec certitude avec près de 200 cas avec une dépendance certaine à l'exposition^[3].

D'autres accidents industriels ont eu lieu au cours des dernières décennies, comme la catastrophe de courrières^[4], France en 1906 (1100 morts), l'accident de Chernobyl^[5] en 1986 (28 morts), l'accident d'explosifs de Sierra Chemical Co.^[6], Nevada 1998 (4 morts et 6 blessés), Catastrophe de la raffinerie BP Texas City^[7], Texas, en 2005 (15 morts et 180 blessés), rejet de produits chimiques toxiques de l'installation de DuPont La Porte^[8], Texas 2014 (4 morts et un 5ème blessé).

Ces accidents illustrent la nécessité de faire des évaluations des risques qui permettent d'identifier et mesurer le risque.

1.2. Types de risques

En plus des sources de danger présentes sur n'importe quel lieu de travail, la fabrication de produits chimiques peut entraîner des risques particuliers qui lui sont propres :

1.2.1. Risque des réactions chimiques

Les risques de réaction chimique résultant d'une réaction chimique exothermique ou de l'instabilité thermique des réactifs, du mélange réactionnel ou du produit sont la principale préoccupation de ce guide.

1.2.2. Risques opérationnels (incendie et explosion)

De tels dangers surviennent lorsque, par exemple, un mélange de gaz inflammables est présent en même temps qu'une source d'inflammation. Il est important de comprendre comment la conception de l'usine interagit avec le processus chimique.

1.2.3. Risques toxiques

La plupart des substances utilisées dans les processus chimiques sont toxiques dans une certaine mesure et les manipuler, les inhaler ou les ingérer peuvent entraîner un risque pour la santé. Une exposition à court terme à des concentrations élevées est un danger bien connu.

1.2.4. Risques environnementaux

Les matières rejetées dans l'atmosphère ou drainées peuvent nuire à l'environnement.

1.3. Risque des réactions chimiques : Emballement Thermique

Ce risque tient compte des dangers résultant d'une activité exothermique incontrôlée. Cela peut se produire lors du stockage et de la manipulation de substances réactives, au cours de la réaction chimique elle-même ou lors de la purification des produits de la réaction.

Les risques de réaction chimique sont associés à l'emballement thermique, qui commence lorsque le flux de chaleur dégagé par le système réactionnel est très supérieur à ce que le système de refroidissement peut absorber. Cela signifie que l'équipement n'est pas en mesure d'éliminer toute la chaleur générée par une ou plusieurs réactions exothermiques, conduisant à des températures réactionnelles plus élevées que celles pour lesquelles le procédé a été conçu.

Dans un scénario d'emballement, certains systèmes chimiques sont susceptibles d'accélérer encore plus le taux de production de chaleur, dans une boucle d'emballement comme le montre la Figure 1. 1

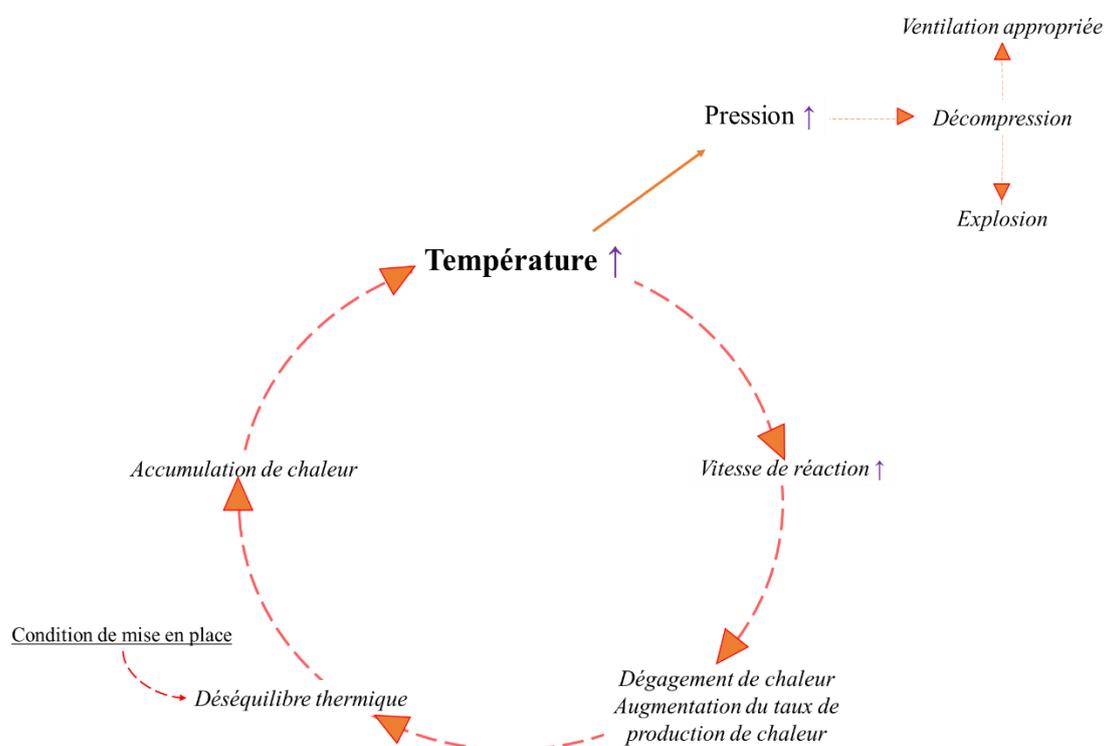


Figure 1. 1. Boucle d'emballement thermique^[9]

Cet effet peut déclencher des réactions secondaires indésirables, c'est-à-dire des réactions produisant des molécules gazeuses, augmentant la pression à l'intérieur de la cuve du réacteur jusqu'à des valeurs extrêmement élevées. La conséquence ultime de cette situation peut être l'explosion du récipient s'il ne peut pas résister mécaniquement à la pression générée.

Plusieurs auteurs ont montré que l'emballement thermique est le principal scénario critique dans les accidents de l'industrie chimique. Balasubramanian et Louvar^[10] ont souligné ce fait pour l'industrie chimique américaine entre 1990 et 2000, où ca. 26% des accidents majeurs aux États-Unis étaient dus à un emballement thermique. On peut également citer l'étude de Dakkoune et al.^[11] qui a démontré que ce risque est responsable d'environ 25% des accidents dans les industries chimiques françaises, de 1974 à 2014.

1.4. Evaluation des risques des procédés chimiques

Suite à ces nombreux accidents, des analyses pour étudier les risques des procédés chimiques ont été développées.

Entre ces analyses de risques, les listes de contrôle (check-list) sont la méthode la plus simple, disponible, et différentes versions ont été largement utilisées par l'industrie chimique au cours des dernières années. Ils consistent en un ensemble de questions auxquelles les ingénieurs ou opérateurs doivent répondre afin de vérifier qu'aucune exigence de sécurité n'ait été négligée. En général, les méthodes de listes de contrôle sont utiles pour le personnel non formé et ne prennent pas beaucoup de temps. D'un autre côté, il peut fournir des informations limitées si les réponses sont limitées à "Oui" ou "Non", il peut se concentrer sur un seul élément à la fois, et son efficacité est limitée à la capacité et à l'expérience de la personne qui la prépare, avec une probabilité significative qu'un élément soit négligé.

Un outil très populaire pour l'identification des dangers est HAZOP (Hazard and Operability). Cette méthode a été lancée à l'ICI en 1964 et développée et décrite par Kletz^[12]. La base des études HAZOP est une analyse systématique des documents de conception et d'exploitation par un groupe d'experts, dans laquelle l'utilisation de mots guides est appliquée sur les différents paramètres pour analyser les effets que ces variations auront sur l'évolution d'un procédé. Etant donné que HAZOP est basé sur les variations des conditions de processus normales, il suppose que ces conditions soient correctement conçues, car cette méthode ne peut pas identifier les dangers liés aux échecs de conception. En outre, il est également extrêmement dépendant de l'expertise des utilisateurs, et il nécessite d'importantes quantités de temps et de main-d'œuvre experte.

D'autres analyses des dangers courants sont l'analyse de l'arbre de défaillance^[13] (Fault Tree Analysis-FTA), l'analyse des effets du mode de défaillance^[14] (Failure Mode Effect Analysis-FMEA), l'analyse des hypothèses^[15] («What if » analysis), parmi d'autres analyses.

Cependant, malgré le fait que les méthodes introduites précédemment sont disponibles et utilisées depuis longtemps par les industries de transformation, des accidents se produisent encore dans l'industrie chimique.

Balasubramanian and Louvar^[10] montrent que de 1967 à 1997, 261 accidents ont été étudiés et signalés aux Etats-Unis, en se basant sur tous les cas signalés dans tous les symposiums sur la prévention des pertes au cours de cette période. Plus de 50% de ces accidents concernaient l'industrie chimique.

De la même façon Sales *et al.*^[16] montrent qu'entre 1994 et 2004, 301 accidents majeurs se sont produits dans des usines de traitement européennes (Figure 1. 2), entraînant 153 décès. Cette étude est basée sur les accidents signalés au système de déclaration des accidents majeurs (MARS, 2007).

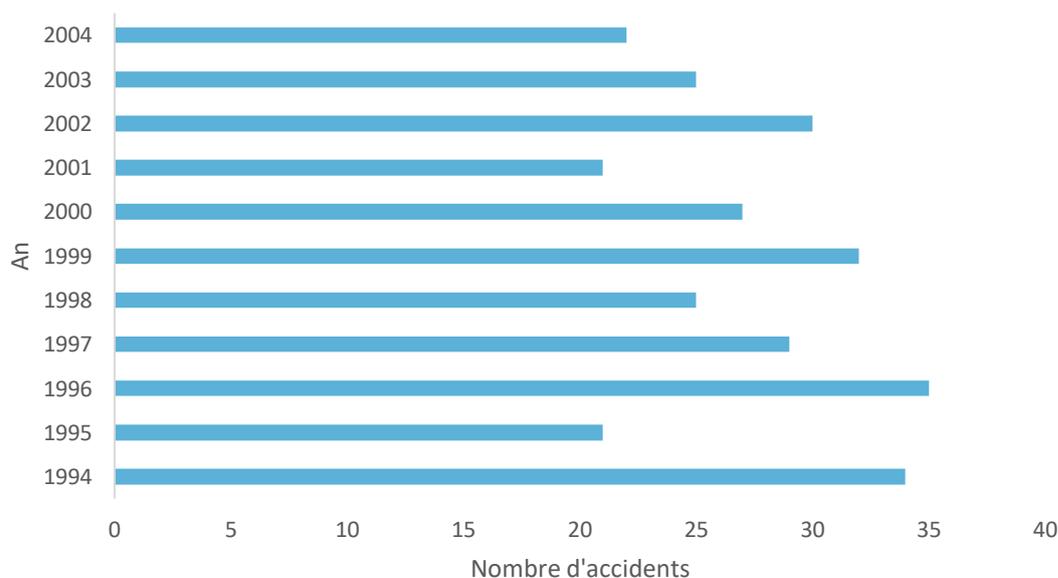


Figure 1. 2. Nombre d'accidents par an pour la période 1994-2004^[16]

1.5. Evaluation des risques thermiques

L'évaluation des risques thermiques est essentielle pour une conception sûre des procédés et des installations dans lesquelles il est réalisé, ainsi que pour définir les mesures de contrôle technique et pour la conception des systèmes de sécurité des équipements.

L'analyse de la situation de tout réacteur chimique discontinu ou semi-discontinu en fonction de l'évolution des situations décrites précédemment, peut se faire au moyen d'un scénario d'emballlement proposé par R. Gygax^[17], comme le montre la **Figure 1. 3**

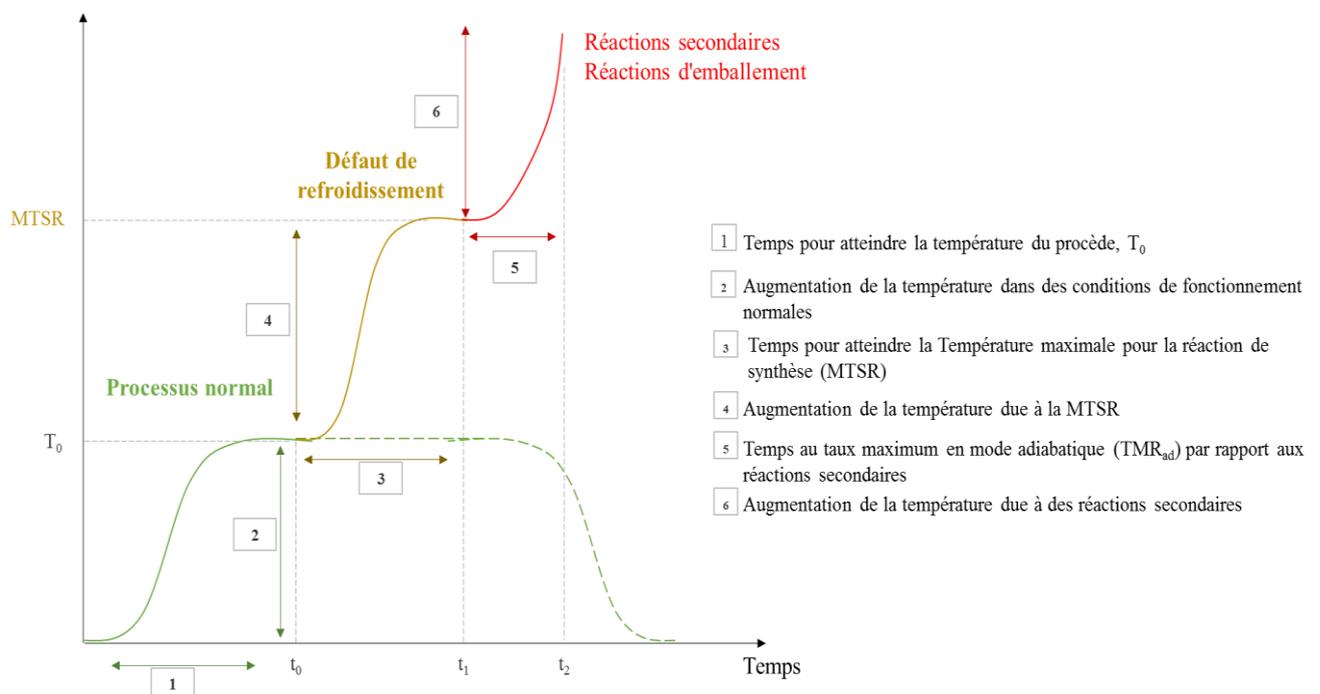


Figure 1. 3. Scénario d'emballlement : processus chimique en mode isotherme puis, arrêt de circulation du fluide caloporteur^[17]

Sur la Figure 1. 3, au moment de la perte de contrôle (t_0), le système devient adiabatique. La chaleur de réaction disponible à ce moment est dégagée par la réaction de synthèse. La température de la réaction passe de la température opératoire (T_0) à la température maximale de la réaction de synthèse (MTSR).

A ce stade, les deux paramètres importants sont :

- *MTSR (Maximum temperature of the synthesis reaction ou Température Maximale de la Réaction de Synthèse)* : correspond à la température maximale pouvant être atteinte par le système en raison de l'énergie dégagée par la réaction principale.
- ΔT_{ad} (*Adiabatic temperature rise ou Élévation de température adiabatique*) : correspond à la différence de température entre la température opératoire T_0 et la MTSR.

Plus le ΔT_{ad} est grand, plus la température maximale du milieu réactionnel peut être importante et plus le risque est élevé.

Si à la MTSR il y a des composés instables, une décomposition aura lieu, en libérant une chaleur excédentaire qui conduira à l'emballement réactionnel. Le paramètre important est :

- *TMR_{ad} (Time to Maximum Rate under adiabatic conditions ou Temps pour atteindre la vitesse maximale d'élévation de température réactionnelle dans des conditions adiabatiques)* : correspond au temps avant le déclenchement de l'emballement due à des réactions secondaires.

Comment pouvons-nous évaluer le risque d'emballement thermique à partir de ces paramètres ?

1.5.1. Gravité

La gravité d'un d'emballement thermique est liée à l'énergie libérée d'une réaction. Le paramètre d'élévation de température adiabatique (ΔT_{ad}) est couramment utilisée pour évaluer cette gravité, car elle est proportionnelle à l'énergie de réaction^[18].

Plus la température finale est élevée, plus les conséquences de l'emballement sont graves. F. Stoessel^[18] a proposé de classer un scénario selon trois niveaux de risque (simplifiée) en tenant

compte des valeurs de l'élévation de température adiabatique (ΔT_{ad}). Les critères définis pour les valeurs de ΔT_{ad} sont présentés dans le **Tableau 1. 1**.

Tableau 1. 1 Critères d'évaluation pour ΔT_{ad}

Gravité	ΔT_{ad} (K)
Haute	>200
Moyen	50-200
Faible	< 50 sans pression

Quand ΔT_{ad} est supérieure à 400 ° C, elle en résulte une réaction violente et lourde de conséquences, alors la gravité du risque thermique est catastrophique. Lorsque cette valeur est inférieure à 50 ° C, la gravité peut être supposée négligeable en sachant que le comportement du système ne peut pas conduire à une explosion thermique car la structure du réacteur pourrait supporter cette élévation de température.

1.5.2. Probabilité

Il n'y a pas de mesure quantitative directe, dans le cas de la sécurité du procédé thermique, de la probabilité d'occurrence d'une réaction d'emballement.

Le TMR_{ad} (*Temps pour atteindre la vitesse maximale d'élévation de température réactionnelle dans des conditions adiabatiques*) caractérise la probabilité d'occurrence de l'emballement thermique : plus ce temps est long, plus les opérateurs ont le temps d'agir sur le procédé et moins le risque est élevé.

De la même façon que pour la gravité, F. Stoessel^[18] a défini l'échelle à trois niveaux (simplifiée), souvent utilisée pour évaluer la probabilité, elle est présentée dans le **Tableau 1.**

2.

Tableau 1. 2 Critères d'évaluation pour TMR_{ad}

Gravité	TMR_{ad} (h)
Haute	≤ 8
Moyen	8-24
Faible	≥ 24

Après l'évaluation de la gravité et de la probabilité d'occurrence des composants de risque, une matrice de risque (**Figure 1. 4**) basée sur ces paramètres peut être utilisée afin d'évaluer le risque lié à une réaction d'emballement.

Gravité	Haute $\Delta T_{ad} > 200$ K	Moyenne	Haute	Haute
	Moyenne 50 K $< \Delta T_{ad} < 200$ K	Moyenne	Moyenne	Haute
	Faible $\Delta T_{ad} < 50$ K sans pression	Faible	Faible	Faible
		$TMR_{ad} \geq 24$ h	8 h $< TMR_{ad} < 24$ h	$TMR_{ad} \leq 24$
		Faible	Moyenne	Haute
Probabilité				

Figure 1. 4. Matrice d'évaluation des risques^[19]

La principale question de l'évaluation des risques est « dans quelle mesure la sécurité est-elle suffisamment sûre ? »^[20]. Il faut savoir qu'il n'y a pas de risque zéro ou de sécurité absolue.

Le risque ne peut être évalué que dans un contexte et l'acceptabilité est toujours liée à la prise de décisions concernant divers types d'avantages et / ou de coûts ^[21], c'est pourquoi les paramètres de risques thermique ($MTRS$, TMR_{ad} et ΔT_{ad}) jouent un rôle dans l'acceptation du risque thermique.

Connaître les limites de température de sécurité du procédé nous permettra de mettre en place des mesures techniques et opérationnelles afin d'éviter des scénarios d'emballement.

En étudiant les conditions de fonctionnement, la génération de chaleur de la réaction souhaitée et l'évaluation de la stabilité thermique de la masse réactionnelle, des données suffisantes seront disponibles pour réduire, contrôler ou bien éviter les accidents. Il est donc clair qu'il faut des modèles cinétiques pour avoir une prédiction plus réaliste du comportement du système réactionnel dans toutes les conditions (adiabatique, isothermique, isopéribolique).

1.6. Modèles cinétiques

L'évaluation et le contrôle des risques des réactions chimiques reposent principalement sur l'utilisation de modèles cinétiques, incluant les bilans de matières et énergétique. Ces modèles cinétiques sont utilisés pour l'évaluation des risques de réaction, le fonctionnement et le contrôle du réacteur, la conception de systèmes de secours d'urgence, l'estimation des conséquences d'un emballement de réaction, etc.

La crédibilité de ces évaluations dépend fortement de la validité du modèle cinétique utilisé. C'est pour cette raison que la sélection du type de modèle, l'estimation des paramètres du modèle à l'aide des données disponibles et la validation du modèle sont nécessaires pour identifier un modèle cinétique approprié.

La constante cinétique, dépendant exponentiellement de la température, est un paramètre clé à identifier. En analyse thermique, les expériences sont effectuées à plusieurs différentes vitesses de chauffage ou en utilisant des modes de chauffage combinés plus complexes. En calorimétrie réactionnelle, il est courant de faire varier la composition initiale du mélange^[22] et le mode thermique (températures initiales différentes, température de la double enveloppe constante et programmée). En calorimétrie adiabatique, il est recommandé de changer la température initiale^[23] ou de faire varier la composition initiale du mélange réactionnel. Classiquement, pour effectuer une évaluation des risques thermiques, il faut utiliser un calorimètre adiabatique^[18]. Cette méthode permet de mesurer le temps jusqu'au taux maximum et l'élévation de température dans des conditions adiabatiques. Cette approche donne les paramètres de risque thermique dans le pire des cas : conditions adiabatiques et discontinus.

La calorimétrie adiabatique (CA) est généralement utilisée pour explorer le scénario d'emballement indésirable (perte de refroidissement, surcharge, échauffement par feu extérieur), ceux qui ne correspondent pas à la réalité.

Pour des raisons pragmatiques et pour prédire le pire scénario, le modèle cinétique le plus utilisé pour décrire les systèmes chimiques en condition adiabatique est l'approximation d'ordre-zéro, car elle donne rapidement les paramètres de risque thermiques dans les pires conditions. Néanmoins, les valeurs obtenues par cette méthode sont correctes pour des conditions de fonctionnement spécifiques. De plus, il peut arriver que l'approximation d'ordre-zéro ne conduisent pas à des valeurs de paramètres de risques thermiques plus contraignantes qu'un modèle cinétique classique avec des vitesses de réaction exprimées en fonction des concentrations. Par exemple, Vernières-Hassimi *et al.*^[24] ont montré que pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène, les paramètres de risques (T_{D24} et T_{D8}) obtenus à partir du modèle cinétique classique étaient plus contraignants que ceux obtenus à partir de l'approximation d'ordre-zéro.

Il doit être clair que cela ne diminue pas l'importance des réalisations des expériences en mode adiabatique lesquelles sont obligatoires pour connaître les paramètres de risques thermiques en mode fermé et adiabatique (pire scénario).

Evidemment, l'évaluation des risques implique la détermination des conditions de fonctionnement sûres du réacteur et comme nous l'avons souligné dans l'Introduction, les paramètres de fonctionnement (d'entrées) peuvent être modifiés par l'opérateur. Dans ce cas avec l'approximation d'ordre-zéro, cela devient impossible d'extrapoler l'influence des paramètres de fonctionnement sur les paramètres de risque.

Pour surmonter ce problème, un modèle cinétique couplant le bilan matière et énergétique et différents phénomènes qui ont lieu est nécessaire. Cependant, ces modèles cinétiques sont complexes (incluant le bilan énergétique), ne permettant pas de déduire facilement et explicitement les paramètres de fonctionnement qui ont le plus d'importance sur les paramètres de risques thermiques.

La détermination des paramètres de fonctionnement les plus importants est une démarche clé si l'objectif de l'évaluation des risques est de mettre un contrôle spécifique au procédé. C'est pourquoi que dans cette étude l'analyse de sensibilité est proposée en complément de la méthode classique.

L'analyse de sensibilité est utilisée à de nombreuses fins. Il est principalement utilisé comme un outil pour quantifier les contributions des entrées du modèle, ou des sous-groupes d'entrées, à l'incertitude de la sortie du modèle.

Sur cette thèse, l'analyse de sensibilité est proposée comme un outil mathématique pour déterminer les paramètres de fonctionnement les plus influentes sur les paramètres de sécurité thermique.

1.7. Analyse de Sensibilité

1.7.1. Cadre général de l'analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité (AS) permet d'analyser un modèle mathématique en étudiant l'impact des incertitudes des entrées du modèle sur les incertitudes de la sortie^[25].

L'analyse de sensibilité vise à classer les sources d'incertitude en fonction de leur influence sur la variabilité de la sortie du modèle. Ce classement permet d'identifier les entrées qui devraient être mieux examinées afin de réduire la variabilité de la sortie du modèle.

Très souvent, certaines ou toutes les entrées du modèle sont sujettes à des sources d'incertitude. Par conséquent, l'incertitude est le facteur qui augmente la difficulté de la modélisation. La plupart des méthodes SA suivent un organigramme similaire, composé d'une manière générale de quatre étapes comme montre dans la **figure 1.5**.

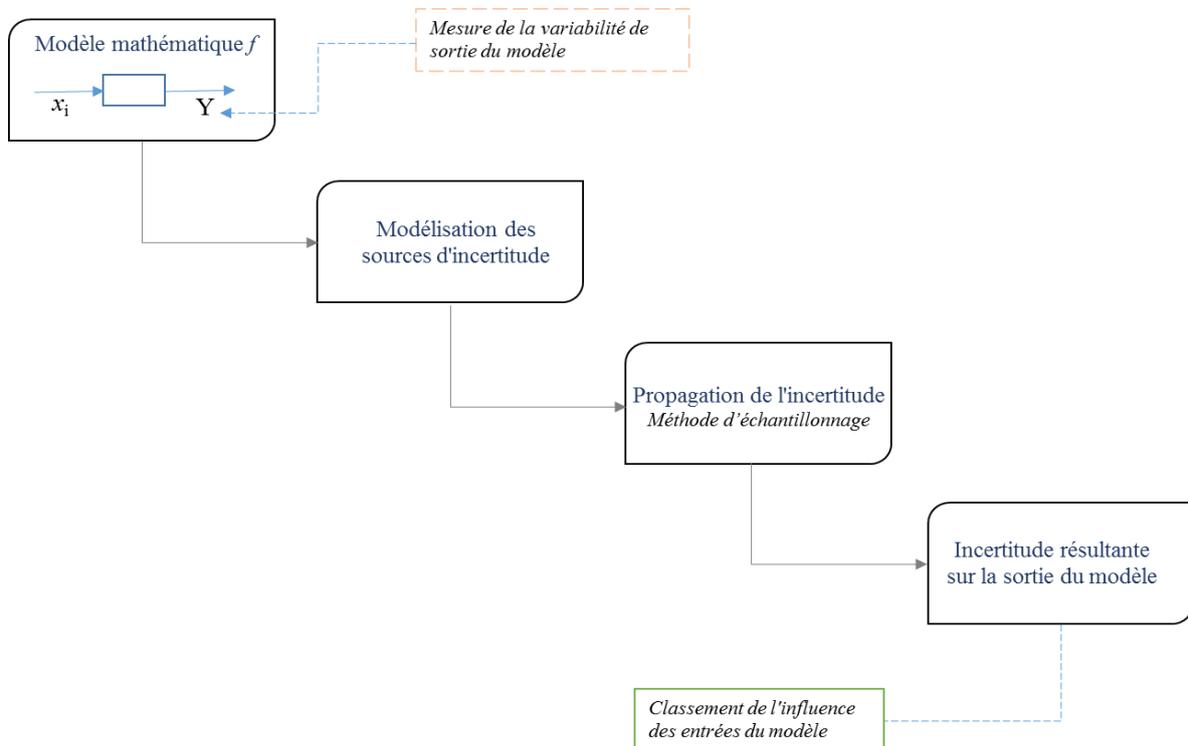


Figure 1.5. Organigramme général pour l'analyse de sensibilité

1.7.2. Aperçu des méthodes d'analyse de sensibilité

Les techniques d'analyse de sensibilité sont classées en locale et globale^[25].

1.7.2.1. Analyse de sensibilité locale (ASL)

Les méthodes d'analyse de sensibilités locales (ASL) se concentrent sur l'impact local des facteurs sur le modèle.

C'est un cas particulier d'approche d'un facteur à la fois, puisque lorsqu'un facteur est varié ; tous les autres sont maintenus constants. L'analyse de sensibilité locale est essentiellement linéaire.

1.7.2.2. Analyse de sensibilité globale (ASG)

Les méthodes d'analyse de sensibilité globale (ASG) sont basées sur l'exploration de toute la gamme de variation des facteurs du modèle.

L'ASG vise à quantifier l'importance relative des entrées du modèle dans la détermination de la valeur d'une sortie de modèle, en tenant compte de leur influence dans l'ensemble.

1.7.3. Méthodes d'AS

Nous présentons dans le **tableau 1.3** les principales méthodes d'analyse de sensibilité décrites dans la littérature.

Tableau 1. 3 Principales méthodes d'analyse de sensibilité

Méthodes	Description	Avantages	Désavantages
Méthodes basées sur la régression et corrélation [26,27]	C'est une technique d'analyse de sensibilité probabiliste qui a pour objectif décrire la relation entre les facteurs ; contrôler les facteurs prédictifs pour une valeur donnée d'un facteur de réponse ; et prédire une réponse basée sur des facteurs prédictives,	<ul style="list-style-type: none"> • Simple et direct 	<ul style="list-style-type: none"> • Pour les modèles non linéaires ne peut pas fournir un ordre de classement fiable des entrées clés
		<ul style="list-style-type: none"> • Permettent d'évaluer la sensibilité des entrées individuelles du modèle 	<ul style="list-style-type: none"> • Si les entrées sont corrélées, alors l'effet de chaque entrée individuelle sur le facteur de réponse peut être difficile à évaluer
Méthodes de criblage ^[28]	Sont utiles dans la pratique de la modélisation pour déterminer quels facteurs sont réellement importants, afin d'établir une liste restreinte de facteurs influents	<ul style="list-style-type: none"> • Peut travailler avec de grands modèles 	<ul style="list-style-type: none"> • Les résultats sont moins précis que d'autres méthodes d'AS • La génération d'échantillon n'est pas simple
		<ul style="list-style-type: none"> • Informatiquement peu coûteux 	<ul style="list-style-type: none"> • Ils ne fournissent que des mesures qualitatives de sensibilité • Peut ne pas être robuste aux caractéristiques clés du modèle telles que la non-linéarité, les interactions et les différents types d'entrées
Méthodes Basées sur la variance ^[29,30]	Sont basées sur la décomposition de variance en considérant les entrées comme des facteurs aléatoires, Ces méthodes s'intéressent seulement à la variance de la sortie	<ul style="list-style-type: none"> • Peut travailler avec de grands modèles 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût de calcul
		<ul style="list-style-type: none"> • Variation simultanée • Non-linéarité 	
		<ul style="list-style-type: none"> • Quantification des interactions entre les facteurs d'entrée 	<ul style="list-style-type: none"> • Temps de calcul
		<ul style="list-style-type: none"> • Classement quantitatif d'entrées • Discrimination d'entrées importantes 	

1.7.4. Choix d'une méthode d'AS appropriée

Dans un contexte opérationnel, Iooss ^[31] suggère d'utiliser trois critères pour choisir une méthode SA appropriée pour étudier un modèle numérique donné :

1. Le type d'informations nécessaires ; identification des entrées les plus / les moins influentes, classement qualitatif ou quantitatif des entrées du modèle, etc.
2. Hypothèses possibles sur la complexité du modèle ; linéarité, monotonie, régularité, etc.
3. Le coût du processeur de la méthode - il dépend généralement du coût d'une seule simulation du modèle, du nombre de simulations nécessaires et du nombre d'entrées du modèle.

Dans cette thèse, nous nous concentrons sur l'analyse de sensibilité globale basée sur la variance (ASG-BV). Ce choix a été fait au tout début de nos recherches afin de restreindre la portée des travaux. ASG-BV explore largement l'espace des incertitudes des entrées du modèle et convient aux modèles complexes avec des effets non linéaires et des interactions entre les entrées^[29,30].

1.7.5. L'analyse de sensibilité globale basée sur la variance (ASG-BV)

L'ASG-BV décompose la variance de la sortie du modèle en fractions qui peuvent être attribuées à des entrées ou à des ensembles d'entrées du modèle. Par exemple, étant donné un modèle avec deux entrées et une sortie, on pourrait constater que 60% de la variance de sortie est causée par la variance de la première entrée, 30% par la variance de la seconde et 10% en raison des interactions entre les deux.

Ces pourcentages sont directement interprétés comme des mesures de sensibilité. Les mesures de sensibilité basées sur la variance sont attrayantes car elles mesurent la sensibilité à travers tout l'espace d'entrée (c'est-à-dire qu'il s'agit d'une méthode globale), elles peuvent traiter des réponses non linéaires et elles peuvent mesurer l'effet des interactions dans des systèmes non additifs.

1.7.5.1. Méthodes basées sur la variance

Les méthodes basées sur la variance sont puissantes pour quantifier l'importance relative des entrées ou de groupes. Le **tableau 1.4** les différentes méthodes d'ASG-BV avec ses différents avantages et désavantages.

Tableau 1. 4 Méthodes d'ASG basée sur la variance

Méthode	Avantage	Désavantage
Méthode de Sobol' ^[32]	<ul style="list-style-type: none"> *Aucune hypothèse sur la forme du modèle *Quantification des interactions entre les entrées du modèle 	<ul style="list-style-type: none"> *Coût de calcul *Temps de calcul * Non robuste à la diminution de la taille de l'échantillon
Test de sensibilité à l'amplitude de Fourier (FAST) ^[33-35]	<ul style="list-style-type: none"> * Leur performance n'est pas conditionnelle à l'additivité ou à la linéarité du modèle. *Peut également être utilisé pour l'analyse de sensibilité locale 	<ul style="list-style-type: none"> *Non applicable lorsque les paramètres ont des discontinuités *Les paramètres d'entrée doivent être indépendants
Test étendue de sensibilité à l'amplitude de Fourier (eFAST) ^[36]	<ul style="list-style-type: none"> * Leur performance n'est pas conditionnelle à l'additivité ou à la linéarité du modèle. *Peut rendre compte des interactions de haut niveau. 	<ul style="list-style-type: none"> *Complexité computationnelle pour un grand nombre d'entrées * Cout de calcul *Temps de calcul

Dans cette étude, nous nous concentrons sur une famille spécifique de méthodes d'analyse de sensibilité globale basée sur la variance : La méthode de Sobol' (**Annexes A.1 – A.3**).

La méthode de Sobol' a été choisie car elle nous permet de quantifier les interactions entre les entrées du modèle, en plus, elle peut être utilisée avec des modèles non-linéaires. Il s'agit de l'une des méthodes ASG-BV les plus courantes et les plus populaires.

Références

- [1] R. Varma, D. R. Varma, *Bull. Sci. Technol. Soc.* **2005**, 25, 37.
- [2] P. J. Hakkinen, “Seveso Disaster, and the Seveso and Seveso II Directives,” *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier **2005**, p. 1.
- [3] Bertazzi P A, Bernucci I, Brambilla G, Consonni D, Pesatori A C, *Environ. Health Perspect.* **1998**, 106, 625.
- [4] R. G. Neville, *J. Contemp. Hist.* **1978**, 13, 33.
- [5] V. Saenko, V. Ivanov, A. Tsyb, T. Bogdanova, M. Tronko, Yu. Demidchik, S. Yamashita, *Clin. Oncol.* **2011**, 23, 234.
- [6] U.S. Chemical Safety Board, “Sierra Chemical Co. High Explosives Accident | CSB,” accessed on June 12, 2020, <https://www.csb.gov/sierra-chemical-co-high-explosives-accident/>.
- [7] M. Kalantarnia, F. Khan, K. Hawboldt, *Process Saf. Environ. Prot.* **2010**, 88, 191.
- [8] U.S. Chemical Safety Board, “DuPont La Porte Facility Toxic Chemical Release | CSB,” accessed on June 12, 2020, <https://www.csb.gov/dupont-la-porte-facility-toxic-chemical-release-/>.
- [9] J. Sales Saborit, Development and Validation of the HarsMeth NP Methodology for the Assessment of Chemical Reaction Hazards. PhD Theses, Universitat Ramon Llull, **2007**.
- [10] S. G. Balasubramanian, J. F. Louvar, *Process Saf. Prog.* **2002**, 21, 237.
- [11] A. Dakkoune, L. Vernières-Hassimi, S. Leveneur, D. Lefebvre, L. Estel, *Saf. Sci.* **2018**, 105, 77.
- [12] T. A. Kletz, *Reliab. Eng. Syst. Saf.* **1997**, 55, 263.
- [13] H. Tanaka, L. T. Fan, F. S. Lai, K. Toguchi, *IEEE Trans. Reliab.* **1983**, R-32, 453.
- [14] S. (Gary) Teng, S. (Michael) Ho, *Int. J. Qual. Reliab. Manag.* **1996**, 13, 8.

- [15] C. Perret, J. C. Adrian, "T7-16 - Experience with the What If analysis applied to specific operations or chemicals," *Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries*, H. J. Pasman, O. Fredholm, A. Jacobsson, Eds., Elsevier Science B.V., Amsterdam **2001**, p. 1189.
- [16] J. Sales, F. Mushtaq, M. D. Christou, R. Nomen, *Process Saf. Environ. Prot.* **2007**, 85, 117.
- [17] R. Gygax, *Chem. Eng. Sci.* **1988**, 43, 1759.
- [18] F. Stoessel, *Thermal Safety of Chemical Processes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**.
- [19] F. Stoessel, *Thermal Safety of Chemical Processes: Risk Assessment and Process Design*, John Wiley & Sons, **2020**.
- [20] B. Fischhoff, P. Slovic, S. Lichtenstein, S. Read, B. Combs, *Policy Sci.* **1978**, 9, 127.
- [21] C. Vlek, P.-J. Stallen, *Organ. Behav. Hum. Perform.* **1981**, 28, 235.
- [22] H.-J. Flammersheim, J. R. Opfermann, *Thermochim. Acta* **2002**, 388, 389.
- [23] E. Wilcock, R. L. Rogers, *J. Loss Prev. Process Ind.* **1997**, 10, 289.
- [24] L. Vernières-Hassimi, A. Dakkoune, L. Abdelouahed, L. Estel, S. Leveneur, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 13040.
- [25] A. Saltelli, M. Ratto, T. Andres, F. Campolongo, J. Cariboni, D. Gatelli, M. Saisana, S. Tarantola, *Global Sensitivity Analysis. The Primer*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2007**.
- [26] *Applied linear statistical models*, M. H. Kutner, Ed., The McGraw-Hill/Irwin series operations and decision sciences, 5th ed., McGraw-Hill Irwin, Boston, **2005**.
- [27] A. Sen, M. Srivastava, *Regression Analysis: Theory, Methods, and Applications*, Springer Texts in Statistics, Springer-Verlag, New York, **1990**.
- [28] A. Saltelli, K. Chan, E. M. Scott, *Sensitivity Analysis*, Wiley, **2009**.
- [29] A. Saltelli, P. Annoni, I. Azzini, F. Campolongo, M. Ratto, S. Tarantola, *Comput. Phys. Commun.* **2010**, 181, 259.

- [30] T. A. Mara, S. Tarantola, *Reliab. Eng. Syst. Saf.* **2012**, *107*, 115.
- [31] B. Iooss, *J. Soc. Fr. Stat.* **2011**, *152*, 1.
- [32] I. M. Sobol, **1993**.
- [33] R. I. Cukier, C. M. Fortuin, K. E. Shuler, A. G. Petschek, J. H. Schaibly, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 3873.
- [34] R. I. Cukier, J. H. Schaibly, K. E. Shuler, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1140.
- [35] R. I. Cukier, H. B. Levine, K. E. Shuler, *J. Comput. Phys.* **1978**, *26*, 1.
- [36] A. Saltelli, S. Tarantola, K. P.-S. Chan, *Technometrics* **1999**, *41*, 39.



Cas d'étude I : Hydrolyse de l'anhydride acétique

Partie A

Une partie de ce chapitre et des figures, sont adaptées de l'article suivant :

E.A. Garcia-Hernandez, C. Ribeiro Souza, L. Vernières-Hassimi, S. Leveneur, Kinetic modeling using temperature as an on-line measurement: Application to the hydrolysis of acetic anhydride, a revisited kinetic model, *Thermochimica Acta*, Vol. 682, 2019,

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178409>

Des autorisations supplémentaires relatives à ce matériel doivent être adressées aux publications d'Elsevier. Copyright © 2019 Elsevier B.V.

Le chapitre II est consacré à l'étude du premier cas d'étude : le système homogène de la réaction de l'anhydride acétique. Le but de cette étude est de développer un modèle cinétique ^[1]

Pour estimer les constantes cinétiques, des expériences en mode isopéribolique sont effectuées dans un calorimètre conçu au LSPC que nous appellerons calorimètre-LSPC. Les propriétés thermiques de ce calorimètre sont également étudiées et pour vérifier le modèle cinétique développé, une comparaison avec le calorimètre RC1 Mettler-Toledo est effectuée.

2.1.	Calorimétrie	36
2.2.	Section expérimentale	37
2.2.1.	Matériaux	37
2.2.2.	Dispositif expérimental.....	37
2.2.3.	Caractérisation thermique du calorimètre	38
2.2.4.	Expériences cinétiques dans le calorimètre.....	39
2.2.5.	Expérience cinétique dans le calorimètre Mettler Toledo RC1	40

2.3.	Résultats et discussion	42
2.3.1.	Cinétique.....	42
2.3.3.	Bilans de matières.....	46
2.3.4.	Bilan énergétique.....	47
2.3.5.	Caractéristique du réacteur.....	51
2.3.6.	Étape de modélisation.....	54
2.3.7.	Validation du modèle avec le RC1	60
2.4.	Conclusions	62
	Nomenclature	63
	Références	65

2.1. Calorimétrie

Du point de vue de l'évaluation cinétique, la calorimétrie occupe une place particulière car elle permet de suivre l'évolution du flux de chaleur due aux réactions chimiques par la mesure des températures, l'estimation des capacités calorifiques spécifiques des produits chimiques^[2-5] et des enthalpies de réaction^[6,7].

Le fait de pouvoir suivre l'évolution de la température ou du flux de chaleur en continu permet une meilleure estimation des constantes cinétiques des réactions, en particulier les réactions rapides et exothermiques.

L'utilisation de la température de réaction ou du flux de chaleur libéré comme signaux en ligne pour évaluer la cinétique d'une réaction a été utilisée par plusieurs groupes de recherche^[8-15]. Le développement de calorimètres a participé au développement de cette approche. Néanmoins, il convient également de prendre en compte différents phénomènes thermiques tels que la capacité thermique spécifique des inserts ou les pertes de chaleur^[11].

Dans ce chapitre, un modèle cinétique de l'hydrolyse de l'anhydride acétique est présenté. Cette réaction est fréquemment utilisée comme réaction d'étalonnage pour les calorimètres^[8,16].

Cette réaction a été étudiée par plusieurs groupes de recherche : Wiseman^[17] a utilisé le pH comme méthode d'analyse en ligne étant en condition isotherme mais il n'a pas inclus le bilan énergétique, Susanne *et al.*^[18] ont utilisé la RMN, en mode isothermique, comme méthode en ligne, mais ils n'ont pas inclus le bilan énergétique, Torraga *et al.*^[19] ont effectué un suivi en temps réel de l'hydrolyse de l'anhydride acétique par spectroscopie NIR et UV – Vis in situ dans des conditions non isothermes et non adiabatiques, mais ils n'ont pas tenu compte de l'effet auto-catalytique de la réaction, Hirota *et al.*^[20] ont utilisé la température, dans des conditions non isothermes, pour effectuer l'estimation cinétique sans tenir compte de l'effet auto-catalytique de la réaction, Zogg *et al.*^[21,22] ont étudié cette réaction en combinant des techniques

calorimétriques et IR dans des conditions isothermes, mais ils ont supposé une réaction de premier ordre, Gomez Garcia *et al.*^[23] ont utilisé cette réaction comme exemple de stabilité thermique dans des conditions non isothermes, et Asiedu *et al.*^[24] ont étudié cette réaction en mode adiabatique mais avec une approche de premier ordre.

Cette réaction est connue pour être auto-catalytique en raison de la dissociation du produit acide acétique. Néanmoins, aucun de ces groupes de recherche ont développé des modèles cinétiques prenant en compte ce phénomène pour cette réaction.

L'objectif de cette étude est de développer un modèle cinétique intégrant l'effet auto-catalytique et les différents phénomènes thermiques, afin d'avoir un modèle mathématique, d'un système homogène simple avec une seule réaction, suffisamment robuste et avancé pour l'application de l'ASG.

2.2. Section expérimentale

2.2.1. Matériaux

Les produits chimiques suivants ont été utilisés : réactif ACS anhydride acétique (pureté $\geq 99\%$) et eau distillée.

2.2.2. Dispositif expérimental

Les expériences cinétiques pour l'hydrolyse de l'anhydride acétique ont été réalisées dans le calorimètre-LSPC, composé d'un réacteur en verre de 300 ml avec double enveloppe, équipé de sondes de température précises, d'une sonde d'étalonnage, d'un agitateur mécanique et d'un condenseur à reflux. Le diamètre interne du réacteur était de 10 cm et l'agitateur mécanique était une turbine à aubes inclinées (diamètre 3,8 cm et 4 aubes). La température d'entrée du condenseur a été fixée à 10 ° C pour éviter l'évaporation des composés en phase liquide.

Les expériences ont été réalisées en mode isopéribolique et semi-discontinue. La **Figure 2. 1** montre un schéma simplifié de la configuration du réacteur.

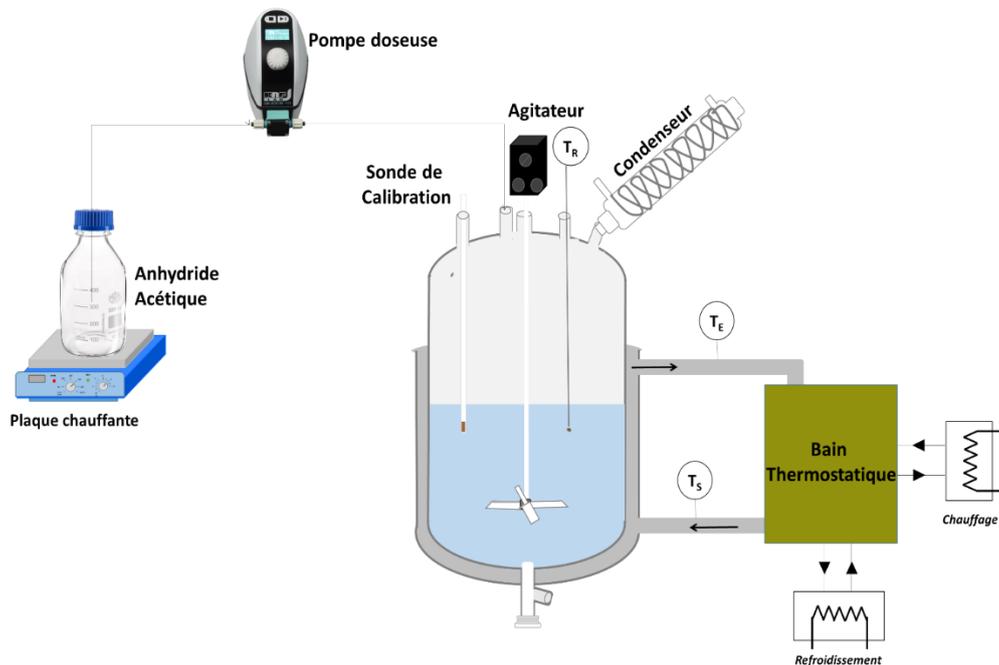


Figure 2. 1. Représentation schématique du calorimètre-LSPC

2.2.3. Caractérisation thermique du calorimètre

Les objectifs de ces expériences sont de mesurer le coefficient de transfert de chaleur entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur, d'évaluer la perte de chaleur et de mesurer les capacités calorifiques spécifiques des inserts.

- Mesure du coefficient de transfert de chaleur

Pour déterminer le coefficient de transfert de chaleur, une sonde de calibration électrique a été utilisée. Pour cela, le réacteur a été rempli d'une solution et chauffé à la température souhaitée en l'absence de réaction et dans des conditions isopériboliques. Lorsque la température de la solution était stable, une puissance électrique connue (effet Joule) a été fournie pendant environ

10 minutes, puis arrêtée. L'évolution de la température de la solution a été enregistrée. On peut trouver une description détaillée de cette méthode dans des articles de notre groupe^[25,26].

- Mesure de la capacité thermique spécifique des inserts.

La procédure décrite dans la référence^[11] a été utilisée. Le bain thermostatique a été réglé à une température mais le fluide caloporteur ne circulait pas dans la double enveloppe du réacteur. En même temps, le réacteur était rempli d'eau à température ambiante. Lorsque le bain thermostatique a atteint la température souhaitée, le système de pompe a été mis en marche pour permettre la circulation du fluide. La température de la double enveloppe et la température de l'eau ont été enregistrées. Ces mesures ont été effectuées à trois températures différentes (40, 60 et 80 ° C).

- Évaluation des pertes de chaleur

Le bain thermostatique a été réglé à une température et la circulation du fluide caloporteur a été activée. Le réacteur a été rempli d'eau et chauffé à la température souhaitée. Lorsque la température de l'eau était à la même température que celle de la double enveloppe, la circulation du fluide caloporteur a été arrêtée (définie comme le temps zéro) et a été retirée de la double enveloppe. La température de l'eau a été enregistrée. Les expériences ont été réalisées à trois températures différentes (40, 60 et 80 ° C).

2.2.4. Expériences cinétiques dans le calorimètre

Des expériences cinétiques ont été réalisées en mode semi-discontinu où l'anhydride acétique a été ajouté dans le réacteur. Le Tableau 2. 1 montre la matrice expérimentale.

Tableau 2. 1 Matrice expérimentale en calorimètre fait main avec une vitesse d'agitation de 400 rpm.

Essai	Volume d'anhydride acétique ajouté (L)	Temps d'addition (s)	Débit volumétrique de l'anhydride acétique (L s ⁻¹)	Volume initiale d'eau (L)	Température	
					initiale de la double enveloppe et la réaction (°C)	Température d'ajout (°C)
1	0,09	7,00	0,0128	0,19	30,07	27,00
2	0,09	7,00	0,0128	0,19	39,73	28,00
3	0,09	7,00	0,0128	0,19	49,34	48,00
4	0,09	7,00	0,0128	0,19	59,17	58,00
5	0,13	600,00	0,0002	0,14	49,58	23,00

2.2.5. Expérience cinétique dans le calorimètre Mettler Toledo RC1

Le MettlerTM RC1 est un calorimètre réactionnel en verre de 2 L avec une double enveloppe, présenté sur la **Figure 2. 2**. Il est équipé d'une sonde de température Pt100, d'une sonde de calibration électrique et d'un système d'alimentation (une pompe doseuse et une balance, avec mesure de la température d'alimentation). Le système de chauffage-refroidissement fonctionne dans une plage de températures de -15 à + 200 ° C. Le logiciel WinRCNT résout l'équilibre énergétique de la masse réactionnelle. Le **Tableau 2. 2** montre la matrice expérimentale.

Tableau 2. 2 Matrice expérimentale de l'hydrolyse de l'anhydride acétique dans un calorimètre RC1 avec une vitesse d'agitation de 400 rpm

Essai	Volume d'anhydride acétique ajouté (L)	Temps d'addition (s)	Débit volumétrique de l'anhydride acétique ($L s^{-1}$)	Volume initiale d'eau (L)	Température	
					initiale de la double enveloppe et la réaction ($^{\circ}C$)	Température d'ajout ($^{\circ}C$)
6	0,2295	300	0,0007	1,2000	39,88	22,86
7	0,464	300	0,0015	0,9658	39,87	22,20

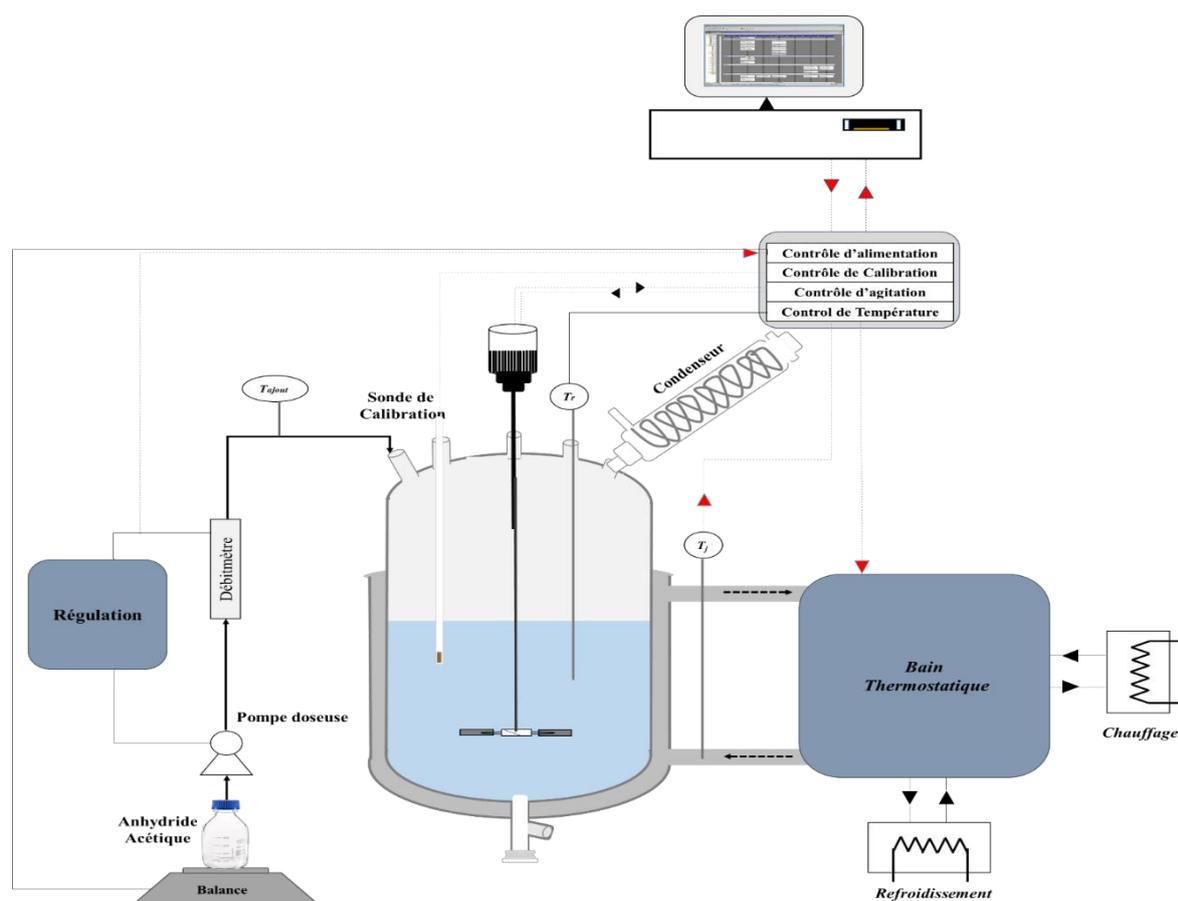


Figure 2. 2. Représentation schématique du calorimètre réactionnelle RC1

2.3.Résultats et discussion

2.3.1. Cinétique

Pour prendre en compte l'effet d'autocatalyse de l'hydrolyse de l'anhydride acétique, la réaction peut être divisée en deux voies : catalysée et non catalysée. La **Figure 2. 3** montre le mécanisme de réaction non-catalysé.

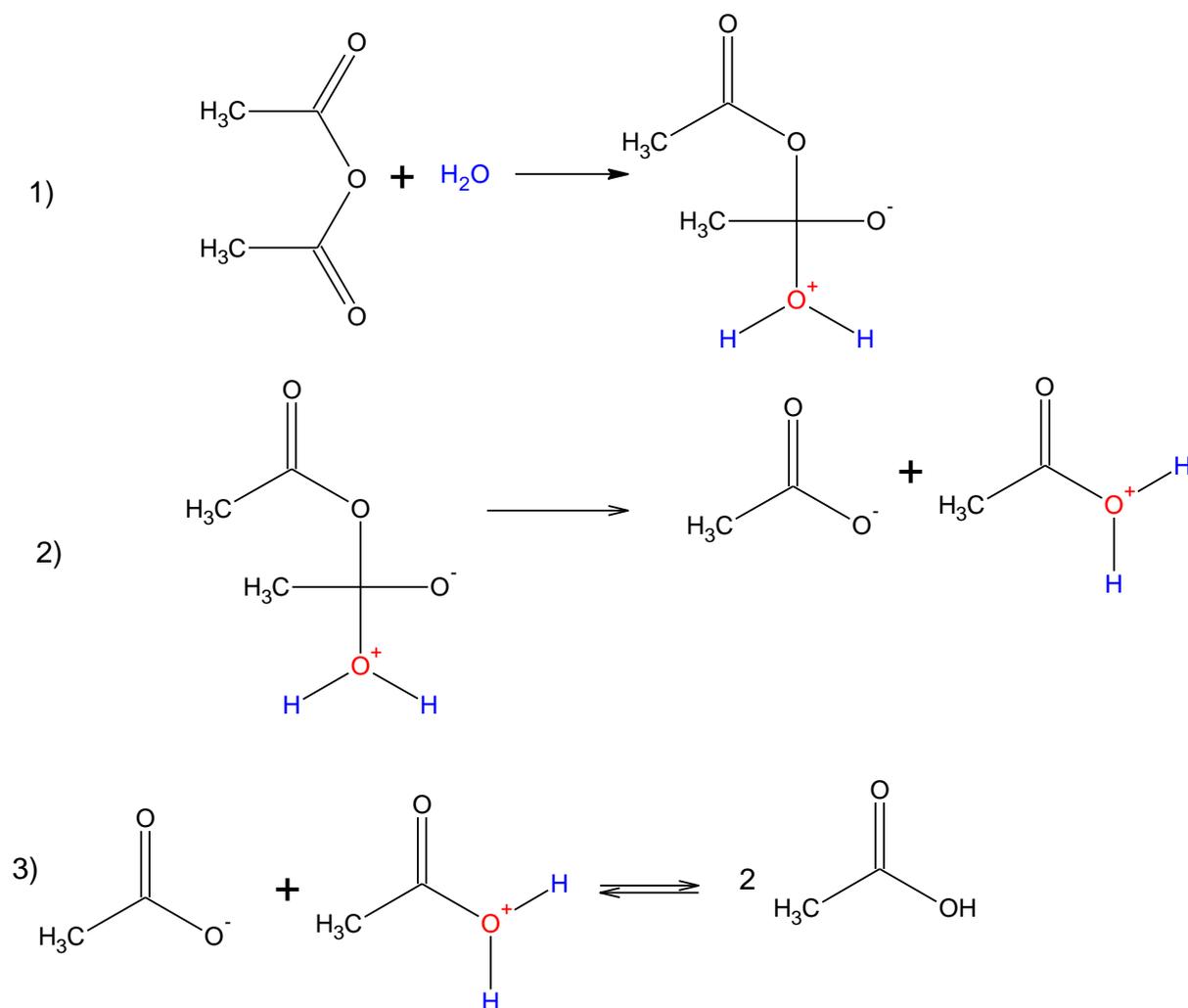


Figure 2. 3. Mécanisme de réaction non-catalysé

D'après la **Figure 2. 3**, l'étape de détermination de la vitesse peut être supposée être l'étape 1.

Ainsi, la vitesse de l'hydrolyse non catalysée peut être exprimée comme :

$$R_{Hydrolyse-non.cat} = k_{Hydrolyse-non.cat} \times [Anhydride\ Acétique] \times [H_2O] \quad (2.1)$$

La **Figure 2. 4** montre le mécanisme de réaction par la voie catalysée.

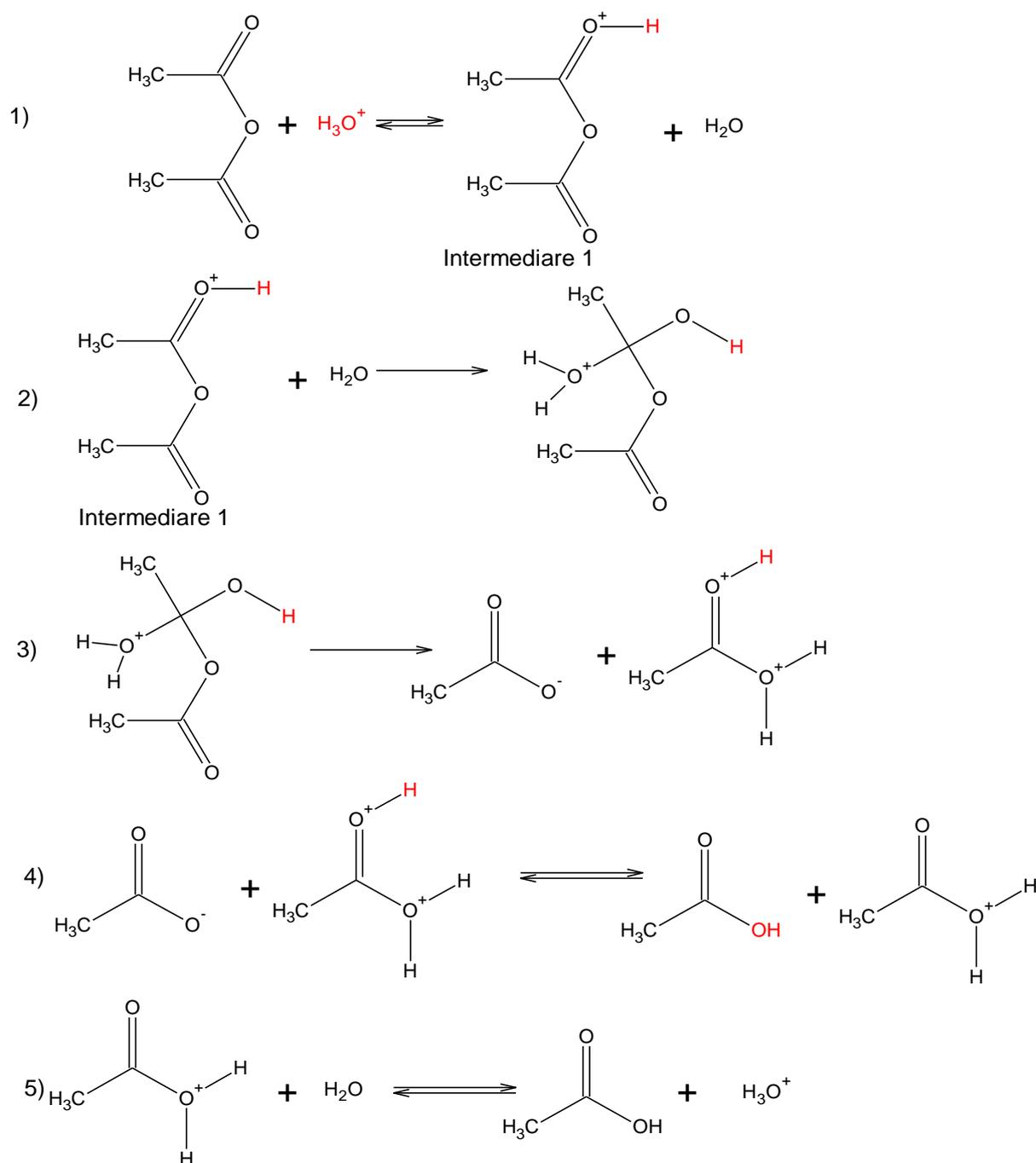


Figure 2. 4. Mécanisme de réaction catalysé

La réaction 2 (**Figure 2. 4**) est supposée être l'étape de détermination de la vitesse, ainsi la vitesse d'hydrolyse catalysée peut être exprimée comme :

$$R_{Hydrolyse-cat} = k_{Hydrolyse-cat} \times [Intermediare_1] \times [H_2O] \quad (2.2)$$

Une approximation en régime permanent est appliquée sur la réaction 1 (**Figure 2. 4**), ainsi on obtient :

$$K_1 = \frac{[Intermediare_1] \times [H_2O]}{[Anhydride\ acetique] \times [H_3O^+]} \quad (2.3)$$

En combinant les équations (2.2) et (2.3), on obtient :

$$R_{Hydrolyse-cat} = k_{Hydrolyse-cat} \times K_1 \times \frac{[Anhydride\ acetique] \times [H_3O^+]}{[H_2O]} \times [H_2O] \quad (2.4)$$

Par conséquent, en ajoutant les équations (2.1) et (2.4), la vitesse d'hydrolyse devient

$$\begin{aligned} R_{Hydrolyse} &= R_{Hydrolyse-non.cat} + R_{Hydrolyse-cat} \\ &= ([Anhydride\ acetique] \times [H_2O]) \times \left[k_{Hydrolyse-non.cat} + k_{Hydrolyse-cat} \times K_1 \times \frac{[H_3O^+]}{[H_2O]} \right] \end{aligned} \quad (2.5)$$

En notant $k'_{Hydrolysis-cat} = k_{Hydrolysis-cat} \times K_1$, alors l'eq (2.5) devient

$$\begin{aligned} R_{Hydrolyse} &= ([Anhydride\ acetique] \times [H_2O]) \times \left[k_{Hydrolyse-non.cat} + \right. \\ &\left. k'_{Hydrolyse-cat} \frac{[H_3O^+]}{[H_2O]} \right] \end{aligned} \quad (2.6)$$

Les deux constantes de vitesse ont été estimées dans cette étude.

2.3.2. Sources d'ion hydronium

L'autoprotolyse de l'eau a été négligée dans cette étude. La source d'ion hydronium était principalement due à la dissociation du produit acide acétique comme illustré par le Schéma

2. 1.

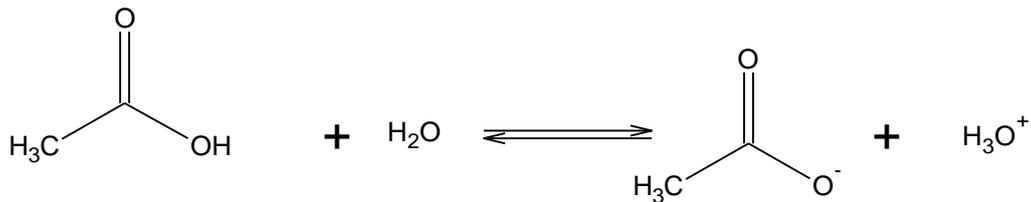


Schéma 2. 1. Dissociation de l'acide acétique

Le bilan massique des espèces organiques donne

$$[\text{Anhydride acétique}]_{ajout} = [\text{Anhydride acétique}] + \frac{1}{2} \cdot [\text{Acide acétique}] + \frac{1}{2} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (2.7)$$

La dissociation de l'acide acétique est rapide, donc la constante de dissociation,

$K_{Acide\ acétique}^C$, peut être exprimée comme

$$K_{Acide\ acétique}^C = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_{Acide\ acétique}^T}{55,56} \quad (2.8)$$

$K_{Acide\ acétique}^T$ est la véritable constante thermodynamique exprimée selon Sue et al.^[27].

Selon le principe d'électro-neutralité, la concentration des espèces cationiques et anioniques est la même.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (2.9)$$

En combinant les équations (2.8) et (2.9), la concentration d'acide acétique peut être exprimée comme

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{\text{Acide acetique}}^C \times [\text{H}_2\text{O}]} \quad (2.10)$$

Les équations (2.10) et (2.9) sont introduites dans l'équation (2.7) conduisant à

$$[\text{Anhydride acetique}]_{\text{ajout}} = [\text{Anhydride acetique}] + \frac{1}{2} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{\text{Acide acetique}}^C \times [\text{H}_2\text{O}]} + \frac{1}{2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Équivalent a

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{\text{Acide acetique}}^C \times [\text{H}_2\text{O}]} + \frac{1}{2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Anhydride acetique}] -$$

$$[\text{Anhydride acetique}]_{\text{ajout}} = 0 \quad (2.11)$$

En ne prenant en compte que les racines positives de l'équation (2.11), on obtient

$$[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$= K_{\text{Acide acetique}}^C \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot \left[-\frac{1}{2} \right.$$

$$\left. + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{2}{K_{\text{Acide acetique}}^C \times [\text{H}_2\text{O}]} \cdot ([\text{Anhydride acetique}] - [\text{Anhydride acetique}]_{\text{ajout}})} \right]$$

$$(2.12)$$

2.3.3. Bilans de matières

Comme mentionné dans la section expérimentale, les expériences ont été effectuées en mode semi-discontinu avec l'ajout de l'anhydride acétique dans le réacteur.

Les bilans matières de l'anhydride acétique, d'acide acétique et d'eau conduisent aux équations différentielles ordinaires suivantes :

$$\frac{d[\text{Anhydride acétique}]}{dt} = \frac{Q}{V_R} \times ([\text{Anhydride acétique}]_{ajout} - [\text{Anhydride acétique}]) - R_{Hydrolyse} \quad (2.13)$$

$$\frac{d[Eau]}{dt} = -[Eau] \times \frac{Q}{V_R} - R_{Hydrolyse} \quad (2.14)$$

$$\frac{d[Acide acétique]}{dt} = -[Acide acétique] \times \frac{Q}{V_R} + 2 \times R_{Hydrolyse} \quad (2.15)$$

$$\frac{dV_R}{dt} = Q \quad (2.16)$$

Où, Q est le débit volumétrique et $[\text{Anhydride acétique}]_{ajout}$ est la concentration de l'anhydride acétique dans l'alimentation.

2.3.4. Bilan énergétique

Pour un réacteur semi-discontinu dans des conditions isopériboliques, le bilan énergétique sur la phase du milieu réactionnel peut être exprimé comme^[25,28] :

$$\begin{aligned} q_{acc} &= q_{réaction} + q_{échange avec fluide caloporteur} + q_{pertes} + q_{dosage} + q_{solvation} \\ \Leftrightarrow (m_R \cdot \widehat{C}_{P_R} + m_{ins} \cdot \widehat{C}_{P_{ins}}) \times \frac{dT_R}{dt} &= -R_{Hydrolyse} \times V_R \times \Delta H_{R,Hydrolyse} + U \times A \times (T_j - \\ T_R) + UA_{pertes} \times (T_{ambiente} - T_R) + Q \times \overline{C}_{P_{Anhydride\ acétique}} \times \\ [\text{Anhydride acétique}]_{ajout} \times (T_{ajout} - T_R) - \frac{\Delta H_{solvation} \times Q}{V_{molaire} \times (\text{Anhydride acétique})} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Les capacités calorifiques des différentes espèces en jeu ont été estimées en utilisant Aspen Plus et le modèle thermodynamique UNIQUAC. Chaque terme de l'équation (2.17) est expliqué ci-dessous.

$$\rightarrow \text{Débit de chaleur accumulé } q_{acc} = (m_R \cdot \widehat{C}_{P_R} + m_{ins} \cdot \widehat{C}_{P_{ins}}) \times \frac{dT_R}{dt}$$

La capacité thermique spécifique du mélange réactionnel \widehat{C}_{P_R} (J.kg⁻¹.K⁻¹) peut être exprimée comme

$$\widehat{C}_{P_R} = \omega_{Eau} \times \widehat{C}_{P_{Eau}} + \omega_{Anhydride\ acétique} \times \widehat{C}_{P_{Anhydride\ acétique}} + \omega_{Acide\ acétique} \times \widehat{C}_{P_{Acide\ acétique}} \quad (2.18)$$

La capacité thermique spécifique d'un composé avec température peut être exprimée comme

$$\frac{\widehat{C}_{P_i}(T)}{\widehat{C}_{P_i}(T_{Ref})} = A.T^2 + B.T + C \quad (2.19)$$

La **Figure 2. 5** montre l'évolution de $\frac{\widehat{C}_{P_i}(T)}{\widehat{C}_{P_i}(T_{Ref=313.15K})}$ pour l'eau, l'anhydride acétique et l'acide acétique en utilisant Aspen Plus (voir **Tableau 2. 3**).

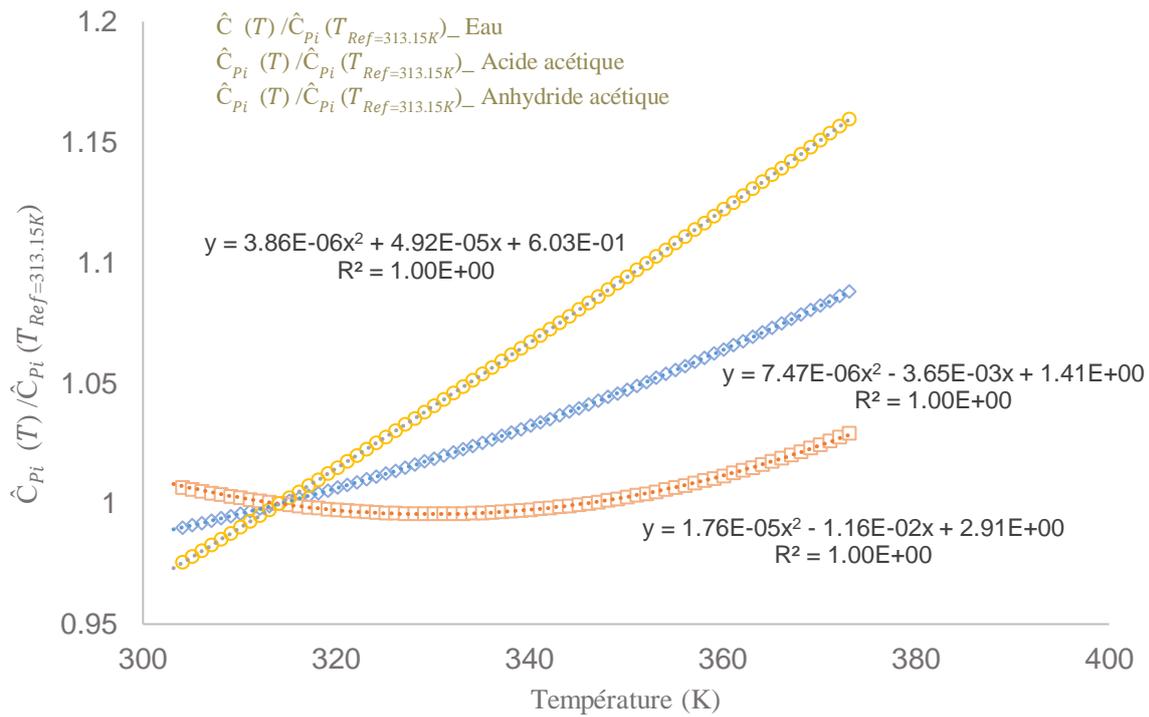


Figure 2. 5. $\frac{\hat{C}_{Pi}(T)}{\hat{C}_{Pi}(T_{Ref=313.15K})}$ par rapport à la température T(K)

Tableau 2. 3 Paramètres spécifiques de capacité calorifique

	Eau	Acide acétique	Anhydride acétique
$\hat{C}_{Pi}(313.15K)$	4,18008	1,33385	1,63724
A	7,47E-06	1,76·10 ⁻⁰⁵	3,86·10 ⁻⁰⁶
B	-0,0036	-0,0116	5,00·10 ⁻⁰⁵
C	1,4081	2,911	0,6032

L'évaluation du terme $m_{ins} \cdot \widehat{C}_{P_{ins}}$ est détaillée dans la section 2.3.5 (Page 51) : Caractéristique du réacteur.

$$\rightarrow \text{Flux de chaleur dû à la réaction chimique } q_{\text{réaction}} = -R_{\text{Hydrolyse}} \times V_R \times \Delta H_{R,\text{Hydrolyse}}$$

$$\rightarrow \text{Échange du flux de chaleur avec le fluide caloporteur } q_{\text{échange avec fluide caloporteur}} = U \times A \times (T_j - T_R)$$

Dans la section 2.3.5 (Page 51), la détermination de U et A est expliquée. Les termes T_j et T_R sont les températures de la double enveloppe et de la réaction, respectivement.

$$\rightarrow \text{Pertes du flux de chaleur } q_{\text{pertes}} = UA_{\text{pertes}} \times (T_{\text{ambiante}} - T_R)$$

L'estimation de cette perte est expliquée dans la section 2.3.5 (Page 51).

$$\rightarrow \text{Flux de chaleur dû au dosage } q_{\text{dosage}} = Q \times \bar{C}_{P,\text{Anhydride acétique}} \times [\text{Anhydride acétique}]_{\text{ajout}} \times (T_{\text{ajout}} - T_R)$$

Où $\bar{C}_{P,\text{Anhydride acétique}}$ ($J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$) est la capacité thermique molaire de l'anhydride acétique. La concentration d'anhydride acétique dans l'alimentation est $[\text{Anhydride acétique}]_{\text{ajout}} = 10.58 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le terme Q est le débit volumétrique d'alimentation.

$$\rightarrow \text{Flux de chaleur de solvation } q_{\text{solvation}} = - \frac{\Delta H_{\text{solvation}} \times Q}{V_{\text{molaire}} \times (\text{Anhydride acétique})}$$

D'après Zogg *et al.*^[21], la chaleur de solvation de l'anhydride acétique $\Delta H_{\text{solvation}}$ est égale à + 3000 J / mol lorsque la température de réaction est supérieure à 40 ° C. Le volume molaire d'anhydride acétique est égal à 0,0944 L.mol⁻¹^[29].

2.3.5. Caractéristique du réacteur

La relation entre le volume de réaction et la surface A s'est avérée être

$$A(m^2) = 0.0817 \times V(L) \quad (2.20)$$

Pour évaluer le coefficient de transfert de chaleur U pendant la réaction, on peut utiliser la somme des résistances thermiques en utilisant l'approximation à paroi fine^[30,31].

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_R} + \frac{d_{paroi}}{\lambda_{paroi}} + \frac{1}{h_j} \quad (2.21)$$

Où, $\frac{1}{h_R}$ et $\frac{1}{h_j}$ représentent la résistance convective au transfert de chaleur du côté réactionnel et du côté de la double enveloppe, respectivement ; d_{paroi} est l'épaisseur de la paroi en verre entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur, et λ_{paroi} est la conductivité thermique de la paroi en verre.

Le terme $\frac{1}{h_R}$ peut changer pendant la réaction, et le terme $\frac{d_{paroi}}{\lambda_{paroi}} + \frac{1}{h_j}$ peut être fusionné en une constante et le dénoter par $\frac{1}{\varphi_R}$. Eq. (2.21) devient maintenant :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_R} + \frac{1}{\varphi_R} \quad (2.22)$$

Dans des conditions isothermes et en l'absence de réactions chimiques, les propriétés du fluide et des facteurs géométriques sont constantes. Ainsi, le coefficient de transfert de chaleur interne peut être exprimé comme

$$\frac{1}{h_R} = Const \times \left(\frac{\mu_R}{\rho_R^2 \times \hat{c}_{P_R} \times \lambda_R^2} \right)^{1/3} \times \left(\frac{d_R^3}{d_s^2} \right)^{1/3} \times \left(\frac{1}{N^2} \right)^{1/3} \quad (3.23)$$

Où

Const est une constante,

μ_R est la viscosité dynamique du mélange réactionnel en $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$,

ρ_R est la densité du mélange réactionnel en kg m^{-3} ,

\hat{C}_{P_R} est la capacité thermique spécifique du mélange réactionnel en $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$,

λ_R est la conductivité thermique du mélange réactionnel en $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$,

d_R est le diamètre du réacteur en m,

N est la vitesse de rotation en round par seconde,

d_s est le diamètre de l'agitateur en m,

La montre l'évolution de $\frac{1}{U}$ par rapport à $\left(\frac{1}{N^2}\right)^{1/3}$, également connu sous le nom de « Wilson

Plot ». Pour évaluer les valeurs de $\frac{1}{\varphi_R}$ et $\frac{1}{h_R}$, un mélange contenant 56% en poids d'acide acétique

a été utilisé comme mélange représentatif.

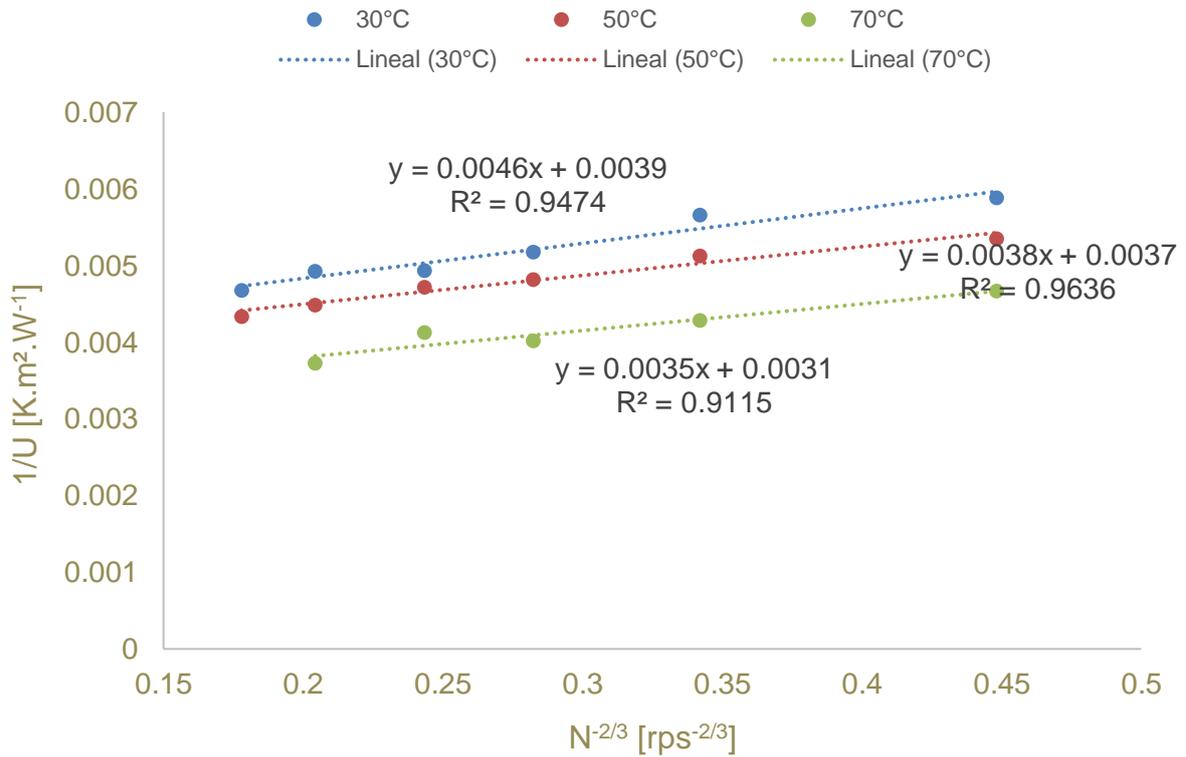


Figure 2. 6. Tracé de Wilson $1 / U$ contre $N^{-2/3}$ avec un pourcentage en poids d'acide acétique de 56%

A partir de la **Figure 2. 6**, les valeurs de $\frac{1}{\varphi_R}$ et $\frac{1}{h_R}$ peuvent être supposées indépendantes de la température. Les valeurs de $\frac{1}{\varphi_R}$ sont évaluées à $0,0035 \text{ K}\cdot\text{m}^2\cdot\text{W}^{-1}$ et $\frac{1}{h_R}$ à $0,0011 \text{ K}\cdot\text{m}^2\cdot\text{W}^{-1}$ à 400 rpm.

→ Détermination de la capacité thermique spécifique des inserts

En l'absence de réactions chimiques, le bilan énergétique peut être exprimé comme

$$(m_R \cdot \widehat{C}_{P_R} + m_{ins} \cdot \widehat{C}_{P_{ins}}) \times \frac{dT_R}{dt} = U \times A \times (T_j - T_R) \quad (2.24)$$

En supposant que la capacité thermique spécifique est constante sur une petite plage de température, donc l'eq. (2.24) peut être intégré comme

$$\ln \frac{T_R - T_j}{T_{R0} - T_{j0}} = \frac{-U \times A}{(m_R \cdot \widehat{C}_{P_R} + m_{ins} \cdot \widehat{C}_{P_{ins}})} \times t \quad (2.25)$$

Le terme $m_{ins} \cdot \widehat{C}_{P_{ins}}$ était égal à 29.95 J K⁻¹.

→ Détermination de la perte de chaleur q_{pertes}

Les pertes de chaleur peuvent alors se produire du côté supérieur et du côté latéral ou de la double enveloppe. En supposant un même coefficient de perte de chaleur des deux côtés, puisque les pertes de chaleur sont limitées par la convection naturelle externe sur les deux zones, le bilan énergétique peut alors être décrit par

$$(m_R \cdot \widehat{C}_{P_R} + m_{ins} \cdot \widehat{C}_{P_{ins}}) \times \frac{dT_R}{dt} = UA_{pertes} \times (T_{ambiente} - T_R) \quad (2.26)$$

En supposant que la capacité thermique et UA_{pertes} sont indépendantes de la température, donc l'eq. (2.26) devient

$$\ln \frac{T_R - T_{ambiente}}{T_{R0} - T_{ambiant0}} = \frac{-UA_{pertes}}{(m_R \cdot \widehat{C}_{P_R} + m_{ins} \cdot \widehat{C}_{P_{ins}})} \times t \quad (2.27)$$

Nous avons constaté qu' UA_{pertes} est égal à 0,053 W .K⁻¹.

2.3.6. Étape de modélisation

Le système d'équations différentielles ordinaires (2.13) - (2.17) a été résolu par le solveur ODESSA. La température de réaction a été utilisée comme observable.

Les constantes cinétiques estimées sont ;

$(k'_{Hydrolyse-cat}(T_{ref}); Ea_{Hydrolyse-cat}; k_{Hydrolyse-non.cat}(T_{ref}) \text{ and } Ea_{Hydrolyse-non.cat}$

Les constantes de vitesse à une température T ont été estimées en utilisant une équation d'Arrhenius modifiée :

$$k'_{Hydrolyse-cat}(T) = k'_{Hydrolyse-cat}(T_{ref}) \times \exp\left(\frac{-Ea_{Hydrolyse-cat}}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (2.28)$$

$$k_{Hydrolyse-non.cat}(T) = k_{Hydrolyse-non.cat}(T_{ref}) \times \exp\left(\frac{-Ea_{Hydrolyse-non.cat}}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (2.29)$$

Le solveur et les algorithmes ont été implémentés dans le logiciel ModEst^[32]. Les algorithmes Simplex et Levenberg-Marquardt ont minimisé la fonction objective suivante ω

$$\omega = (y_{exp} - y_{modèle})^2 \quad (2.30)$$

Le coefficient de détermination a été exprimé comme

$$R^2 = 1 - \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{(y_i - \bar{y})^2} \quad (2.31)$$

Les **Figure 2. 7 - Figure 2. 8** montrent l'ajustement du modèle aux données expérimentales pour les essais 5 et 4. On peut remarquer que le modèle correspond aux données expérimentales. La valeur du coefficient de détermination s'est avérée être de 99,15%. La fiabilité du modèle développé est confirmée par le diagramme de parité « Parity plot » (voir **Figure 2. 9**).

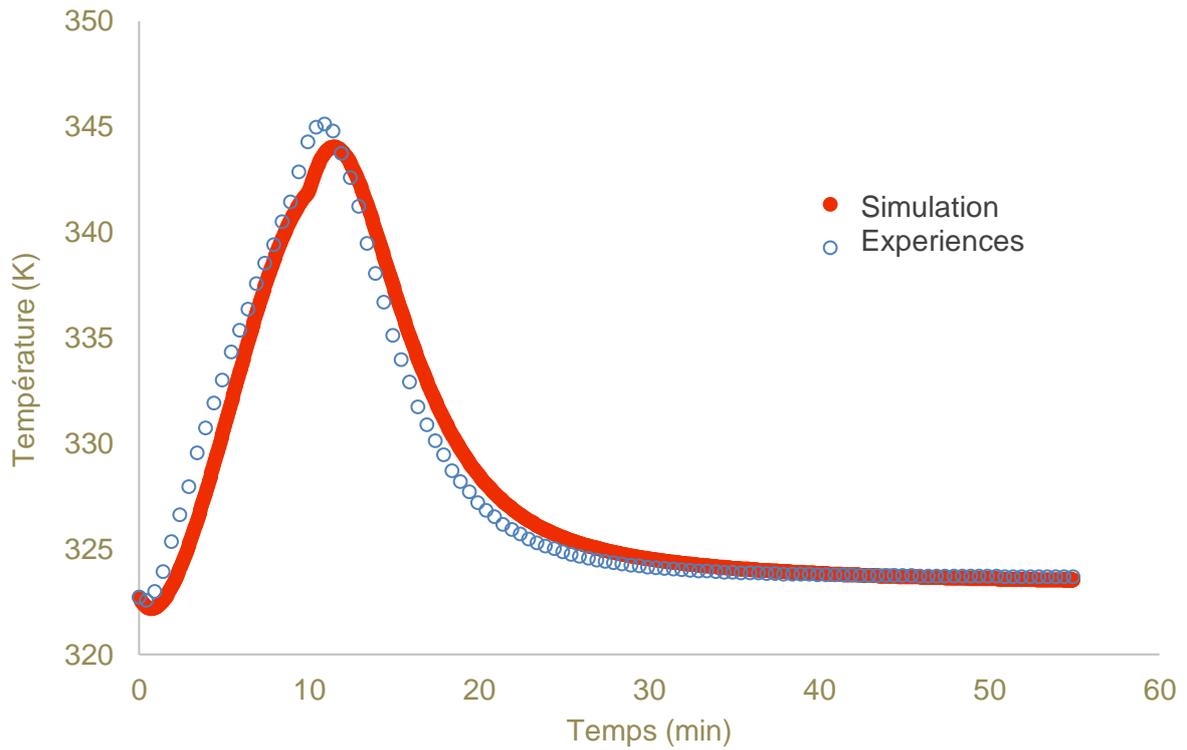


Figure 2. 7. Ajustement du modèle aux données expérimentales pour l'essai 5

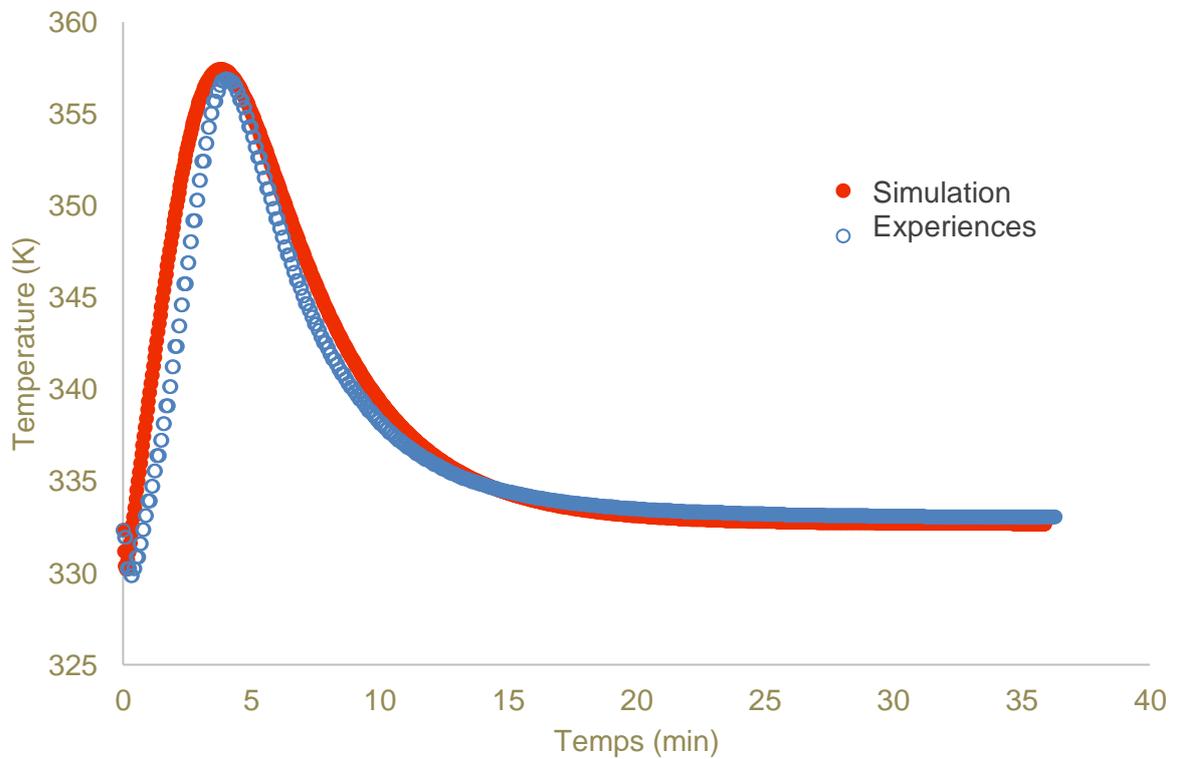


Figure 2. 8. Ajustement du modèle aux données expérimentales pour l'essai 4

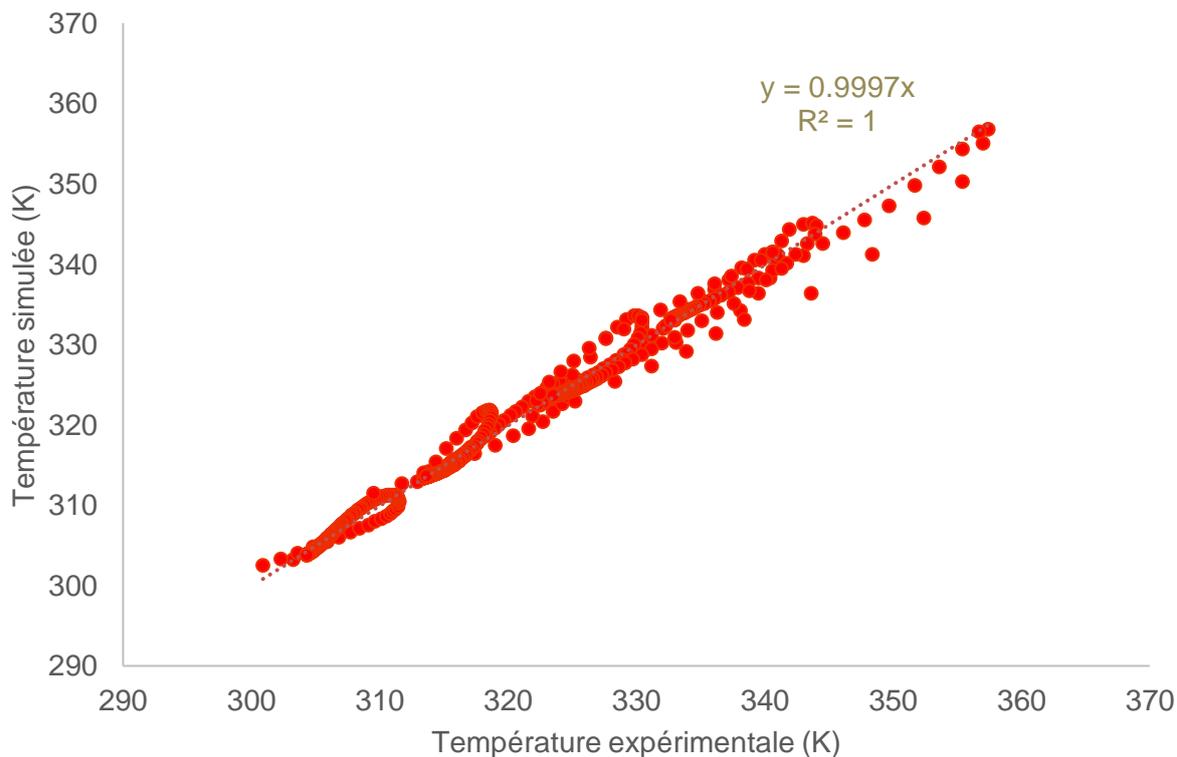


Figure 2. 9. Diagramme de parité

Le **Tableau 2. 4** montre les valeurs des constantes cinétiques estimées pour les deux routes. On peut remarquer que les valeurs d'écart type sont très faibles pour la voie non catalysée mais plus élevées pour les voies catalysées. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le mécanisme de réaction pourrait être plus complexe que celui dérivé. Néanmoins, ces valeurs d'erreur standard sont acceptables.

Comme prévu, l'énergie d'activation pour la voie catalysée est inférieure à celle pour la voie non catalysée. Il faut faire attention car la constante de vitesse pour les voies catalysées a été fusionnée avec une constante d'équilibre.

Tableau 2. 4 Constantes cinétiques avec $T_{ref}=313.15K$.

Constantes cinétiques	Unités	Paramètres estimés	Erreur Standard
			%
$k'_{Hydrolyse-cat}(T_{ref})$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$0,983 \cdot 10^{-1}$	17,9
$Ea_{Hydrolyse-cat}$	$J mol^{-1}$	29 700	25,4
$k_{Hydrolyse-non.cat}(T_{ref})$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$0,250 \cdot 10^{-04}$	4,6
$Ea_{Hydrolyse-non.cat}$	$J mol^{-1}$	46 000	4,3

Une comparaison directe avec d'autres modèles cinétiques, présenté dans le **Tableau 2. 5**, ne peut pas être effectuée car l'expression de la vitesse de réaction n'était pas la même. Zogg *et al.*^[22] ont proposé une vitesse de réaction de premier ordre par rapport à l'anhydride acétique et n'ont pas pris en compte l'effet auto-catalytique, ni l'effet catalytique de l'acide chlorhydrique. Les constantes cinétiques du phénomène non catalytique estimées dans ce travail peuvent être comparées à celles obtenues à partir des références^[16,18,20], en gardant à l'esprit que dans ces références l'effet auto-catalytique n'a pas été pris en compte.

L'énergie d'activation, $Ea_{Hydrolyse-non.cat}$ s'est avérée être dans la même plage que les références Asprey *et al.*^[16] et Susanne *et al.*^[18] mais inférieure à celle estimée dans la référence de Zogg *et al.*^[22].

Les constantes de vitesse à 40 ° C ont été calculées comme suit: $k(40\text{ ° C}) = 2,23 \cdot 10^{-4} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ pour Asprey *et al.*^[16], $k(40\text{ ° C}) = 2,85 \cdot 10^{-5} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ pour Hirota *et al.*^[20] et $k(40\text{ ° C}) = 6,60 \cdot 10^{-5} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ pour Susanne *et al.*^[18]. Ainsi, les constantes cinétiques de l'effet non catalytique estimées dans ce travail sont plus proches de celles estimées par Susanne *et al.*^[18].

Tableau 2. 5 Constantes cinétiques rapportées dans la littérature.

Référence	Catalyseur ajouté	Vitesse de réaction	k(s ⁻¹) à 40°C	E _a (kJ.mol ⁻¹)
Zogg <i>et al.</i> ^[22]	HCl	$k(T) \times [\text{Anhydride acétique}]$	8,20·10 ⁻⁰³	56
			A (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	E _a (kJmol ⁻¹)
Asprey <i>et al.</i> ^[16]	Non	$A \times e^{\frac{-E_a}{R.T}} \times ([\text{Anhydride acétique}] \times [H_2O])$	2121,75	41,84
Hirota <i>et al.</i> ^[20]	Non	$A \times e^{\frac{-E_a}{R.T}} \times ([\text{Anhydride acétique}] \times [H_2O])$	19 842 433,99	71
Susanne <i>et al.</i> ^[18]	Non	$A \times e^{\frac{-E_a}{R.T}} \times ([\text{Anhydride acétique}] \times [H_2O])$	3133,79	46,02

2.3.7. Validation du modèle avec le RC1

Des expériences similaires ont été réalisées dans le RC1 afin de comparer la constante estimée dans un calorimètre établi. L'utilisation du système de calorimètre RC1 permet d'avoir l'évolution de q_{pertes} , C_{pR} et UA avec le temps.

Le coefficient de détermination s'est avéré être de 93,44%, ce qui est légèrement inférieur au précédent.

Le **Tableau 2. 6** montre que les constantes cinétiques estimées sont similaires à celle obtenue avec le calorimètre-LSPC, montrant la fiabilité de ce dernier système.

Tableau 2. 6 Constantes cinétiques estimées avec RC1 and $T_{\text{ref}}=313,15\text{K}$.

Constantes cinétiques	Unités	Paramètres estimés	Erreur
			Standard%
$k'_{Hydrolyse-cat}(T_{ref})$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0,105	29,2
$Ea_{Hydrolyse-cat}$	J mol^{-1}	29 600	45,3
$k_{Hydrolyse-non.cat}(T_{ref})$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$0,279 \cdot 10^{-04}$	5,0
$Ea_{Hydrolyse-non.cat}$	J mol^{-1}	42 100	11,0

La **Figure 2. 10** montre l'ajustement de la température expérimentale par la simulation pour l'essai 7.

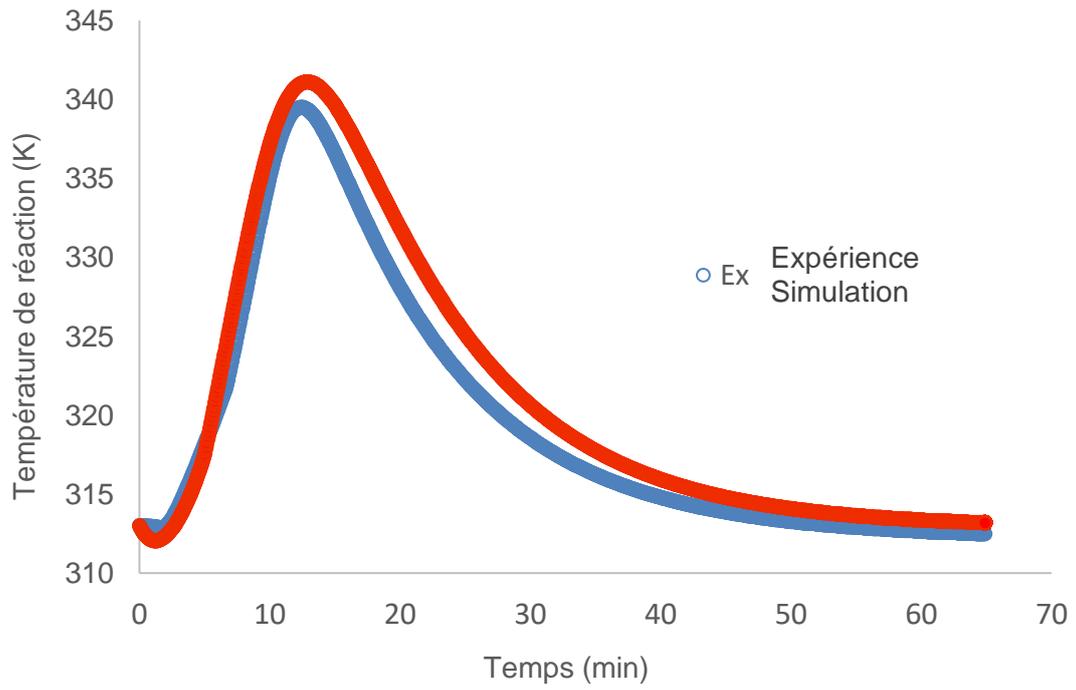


Figure 2. 10. Ajustement du modèle aux données expérimentales de l'essai 7

2.4. Conclusions

Cette étude propose une étude cinétique revisitée de l'hydrolyse de l'anhydride acétique en utilisant la température comme signal en ligne.

Le calorimètre-LSPC a été caractérisé thermiquement pour pouvoir évaluer le coefficient de transfert de chaleur, la capacité thermique spécifique des inserts et la perte de chaleur. Des expériences cinétiques ont été réalisées en mode isopéribolique et semi-discontinue. Pour développer un modèle cinétique, nous avons fait varier les paramètres suivants : le temps d'addition, la température de réaction initiale et la quantité d'anhydride acétique ajoutée dans le réacteur.

Un modèle cinétique, a été développé en prenant en compte deux voies : non catalysée et la réaction catalysée due à la dissociation de l'acide acétique. Les phénomènes thermiques suivants ont également été inclus : enthalpie de réaction, enthalpies de mélange et perte de chaleur. Il a été constaté que l'énergie d'activation de la voie catalysée est inférieure à celle non catalysée.

Pour valider les résultats trouvés dans le calorimètre artisanal, des expériences ont été réalisées dans le calorimètre RC1. Les constantes cinétiques estimées dans le RC1 étaient similaires à celle du calorimètre-LSPC.

Nomenclature

\bar{C}_P	Capacité par mole, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
[i]	Concentration du composé <i>i</i>
\hat{C}_P	Capacité par masse, $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
d	Diamètre, m
E _a	Energie d'activation, J mol^{-1}
k	Constante de vitesse, $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
K	Constante d'équilibre
K ^C	Constante de dissociation
K ^T	Constante thermodynamique
m	Masse, kg
N	Vitesse de rotation, rps
Q	Débit volumétrique, L s^{-1}
q_{acc}	Débit de chaleur accumulé, J s^{-1}
q_{dosage}	Flux de chaleur du au dosage, J s^{-1}
$q_{\text{échange avec fluide}}caloporteur$	Flux de chaleur échangé avec le fluide caloporteur, J s^{-1}
Q_{pertes}	Pertes du flux de chaleur, J s^{-1}
$q_{\text{réaction}}$	Flux de chaleur due à la réaction chimique, J s^{-1}
$q_{\text{solvation}}$	Flux de chaleur de solvation, J s^{-1}
R_i	Vitesse de réaction, $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
t	Temps, s
T	Température, K
UA	Coefficient global de transfert de chaleur, W K^{-1}
V	Volume, L

ΔH	Enthalpie, J mol ⁻¹
$1/h$	Résistance convective, K m ⁻² W ⁻¹

Lettres Grecque

μ	Viscosité dynamique, kg m ⁻¹ s ⁻¹
λ	Conductivité thermique, W m ⁻¹ K ⁻¹
ω	Fraction massique
ρ	Densité, kg m ⁻³

Indices

0	Temps zéro
Ambiante	Ambiante
Cat.	Réaction catalysée
Ajout	Ajout
Hydrolyse-cat.	Réaction d'hydrolyse catalysée
Hydrolyse-non.cat	Réaction d'hydrolyse non-catalysée
<i>i</i>	Composé <i>i</i>
ins	Inserts
<i>j</i>	Double enveloppe (Jacket)
R	Système réactionnelle
s	Agitateur (Stirrer)
w	Paroi
<i>Ref.</i>	Référence

Références

- [1] E. A. Garcia-Hernandez, C. R. Souza, L. Vernières-Hassimi, S. Leveneur, *Thermochim. Acta* **2019**, 682, 178409.
- [2] X. Cai, K. Ait Aissa, L. Estel, S. Leveneur, *J. Chem. Eng. Data* **2018**, 63, 1524.
- [3] Q. Xu, J. Ding, S. Yang, S. Ye, *Thermochim. Acta* **2019**, 675, 55.
- [4] E. Hanitzsch, *Thermochim. Acta* **1989**, 151, 289.
- [5] S. Q. Miao, H. P. Li, G. Chen, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, 115, 1057.
- [6] I. Bylina, L. Trevani, S. C. Mojumdar, P. Tremaine, V. G. Papangelakis, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, 96, 117.
- [7] R. André, M. Giordano, C. Mathonat, R. Naumann, *Thermochim. Acta* **2003**, 405, 43.
- [8] A. Zogg, F. Stoessel, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Thermochim. Acta* **2004**, 419, 1.
- [9] L. Vernières-Hassimi, A. Dakkoune, L. Abdelouahed, L. Estel, S. Leveneur, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 13040.
- [10] E. Marco, S. Cuartielles, J. A. Peña, J. Santamaria, *Thermochim. Acta* **2000**, 362, 49.
- [11] I. Dobrosavljevic, E. Schaer, J. M. Commenge, L. Falk, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2016**, 105, 46.
- [12] M. J. Todd, J. Gomez, *Anal. Biochem.* **2001**, 296, 179.
- [13] W. Hoffmann, Y. Kang, J. C. Mitchell, M. J. Snowden, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, 11, 25.
- [14] T. J. Snee, C. Bassani, J. A. M. Ligthart, *J. Loss Prev. Process Ind.* **1993**, 6, 87.
- [15] C. Guinand, M. Dabros, B. Roduit, T. Meyer, F. Stoessel, *Chim. Int. J. Chem.* **2014**, 68, 746.
- [16] S. P. Asprey, B. W. Wojciechowski, N. M. Rice, A. Dorcas, *Chem. Eng. Sci.* **1996**, 51, 4681.
- [17] F. L. Wiseman, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 25, 1105.
- [18] F. Susanne, D. S. Smith, A. Codina, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, 16, 61.
- [19] M. G. F. Torraga, M. M. E. Colmán, R. Giudici, *Chem. Eng. Sci.* **2019**, 210, 115244.
- [20] W. H. Hirota, R. B. Rodrigues, C. Sayer, R. Giudici, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, 65, 3849.

- [21] A. Zogg, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 767.
- [22] A. Zogg, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2004**, *71*, 165.
- [23] M. Á. Gómez García, I. Dobrosz-Gómez, J. C. Ojeda Toro, *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *142*, 269.
- [24] N. Asiedu, D. Hildebrandt, D. Glasser, “Kinetic Modeling of the Hydrolysis of Acetic Anhydride at Higher Temperatures using Adiabatic Batch Reactor (Thermos-Flask),” **2013**.
- [25] J. L. Zheng, J. Wärnå, T. Salmi, F. Burel, B. Taouk, S. Leveneur, *AIChE J.* **2016**, *62*, 726.
- [26] S. Leveneur, T. Salmi, N. Musakka, J. Wärnå, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 5007.
- [27] K. Sue, F. Ouchi, K. Minami, K. Arai, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1359.
- [28] S. Leveneur, L. Vernieres-Hassimi, T. Salmi, *Educ. Chem. Eng.* **2016**, *16*, 17.
- [29] <http://www.stenutz.eu/chem/solv6.php?name=acetic%20anhydride>, .
- [30] F. Lavanchy, **2005**.
- [31] H. Rakotondramaro, J. Wärnå, L. Estel, T. Salmi, S. Leveneur, *J. Loss Prev. Process Ind.* **2016**, *43*, 147.
- [32] H. Haario, MODEST-User’s Guide.



*Cas d'étude I : Hydrolyse de l'anhydride acétique**Partie B*

Le chapitre III est consacré à l'application de l'analyse globale de sensibilité - méthode de Sobol' au système homogène de l'hydrolyse de l'anhydride acétique^[1] présenté dans le chapitre II.

3.1. Méthodologie	69
3.1.1. Modèle mathématique.....	69
3.1.2. Entrées et sorties du modèle.....	69
3.1.2.1. Entrées du modèle.....	69
3.1.2.2. Sorties du modèle.....	70
3.1.3. Application de la méthode de Sobol'	71
3.1.3.1. Calcul des indices	71
3.2. Résultats et discussion	72
3.2.1. Effet sur la température de réaction maximale.....	72
3.2.2. Effet sur l'élévation de la température.....	76
3.2.3. Effet sur le temps pour atteindre la température maximale de réaction	78
3.3. Indices de Sobol' selon la valeur du coefficient de transfert thermique	80
3.4. Conclusions	86
Nomenclature	87
Références	88

3.1. Méthodologie

Dans ce chapitre, la méthodologie d'application de l'ASG sur le modèle mathématique de l'hydrolyse de l'anhydride acétique et ces résultats sont présentés.

3.1.1. Modèle mathématique

Le modèle cinétique développé dans le chapitre précédent (Chapitre II) est utilisé au tant que modèle mathématique. Le modèle mathématique du système réactionnel, dans un réacteur semi-fermé en mode isopéribolique correspond aux équations 2.13 – 2.17 (Page 46 et 47).

3.1.2. Entrées et sorties du modèle

3.1.2.1. Entrées du modèle

Les entrées suivantes du modèle ont été choisies, car ce sont elles qui ont le plus d'influence sur le bilan énergétique :

- Temps d'ajout (t_{ajout})
- Température d'ajout (T_{ajout})
- Température du fluide caloporteur (T_j)
- Volume initiale d'eau ($V_{\text{eau},0}$)
- Volume total ajouté en anhydride acétique ($V_{\text{AA.ajouté}}$)

Les entrées du modèle sont indépendantes les unes des autres. La méthode de d'ASG ; méthode de Sobol', a été appliquée sur toutes les entrées du modèle en prenant en compte leur gamme de variation. Le **Tableau 3. 1** montre les gammes des variations de chaque entrée du modèle.

Tableau 3. 1 Gamme de variation pour chaque entrée du modèle

Notation	Définition	Unités	Gamme	
			Basse	Haute
t_{ajout}	Temps d'ajout	s	300	900
T_{ajout}	Température d'ajout	K	293,15	308,15
T_j	Température du fluide caloporteur	K	303,15	343,15
$V_{\text{eau}0}$	Volume initiale d'eau	L	0,75	1,05
$V_{\text{AA.ajouté}}$	Volume total ajouté de l'anhydride acétique	L	0,225	0,75

Ces gammes de variation ont été choisies en fonction de la capacité volumique du réacteur, et des conditions opératoires sur lequel été construit le modèle cinétique.

3.1.2.2. *Sorties du modèle*

L'objectif de cette étude est de trouver les entrées du modèle les plus influentes sur les paramètres de risque. Les sorties suivantes du modèle en été choisies :

- Température maximale de la réaction en condition isopéribolique ($T_{r_{\text{max}}}$)
- Augmentation de la température en condition isopéribolique (ΔT)
- Temps pour atteindre la température maximale de la réaction en condition isopéribolique ($t_{T_{r_{\text{max}}}}$)

3.1.3. Application de la méthode de Sobol'

3.1.3.1. Calcul des indices

Le programme informatique pour la solution numérique des équations différentielles résultantes a été écrit dans l'environnement MATLAB® R2017b à l'aide de « *Parallel Computing Toolbox*TM [2] ». Le programme a utilisé le solveur ode23t, conçu pour manipuler des équations différentielles modérément raides afin de contourner le problème d'instabilité. La méthode de suite de Sobol' a été utilisée pour l'échantillonnage avec 100 000 simulations.

3.2. Résultats et discussion

On a comme résultat des indices de Sobol' pour chaque entrée du modèle. Ces indices nous indiquent le pourcentage d'influence de l'entrée du modèle x_i sur la sortie du modèle.

Les résultats des indices de Sobol', concernant les entrées sélectionnées sur les paramètres de risque thermique (T_{rmax} , ΔT et t_{Trmax}), pour l'hydrolyse de l'anhydride acétique, sont présentés à la suite.

3.2.1. Effet sur la température maximale de réaction

La **Figure 3. 1** montre les indices de premier ordre et d'ordre total de Sobol'.

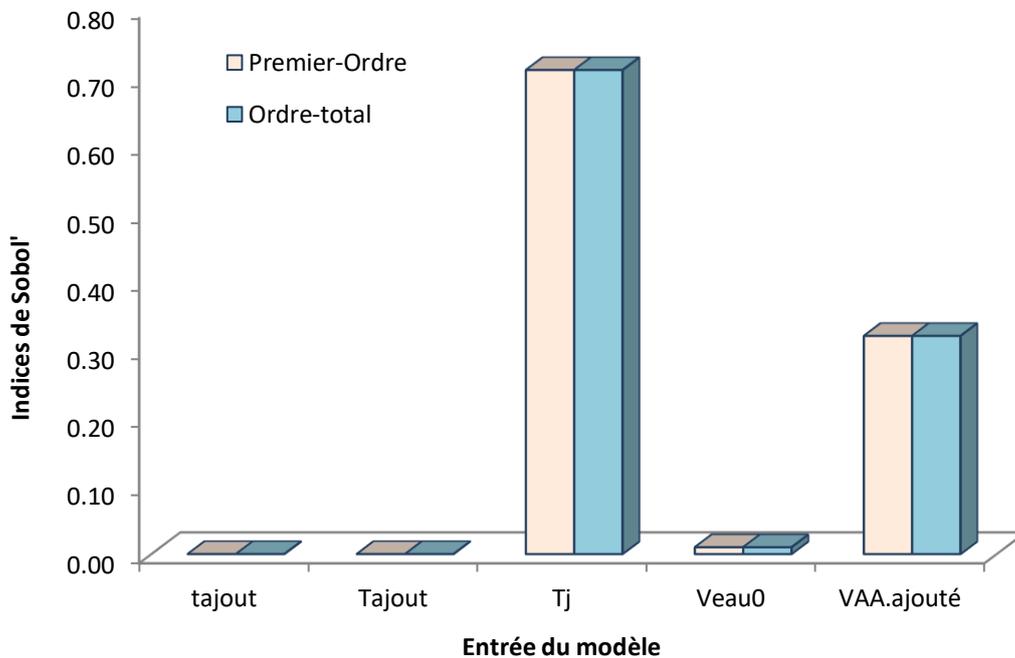


Figure 3. 1. Indices de Sobol' de premier ordre et d'ordre total pour T_{rmax}

Les indices de premier ordre représentent la contribution de l'entrée du modèle à la variance de la température maximale de réaction ($T_{r_{max}}$). Les indices d'ordre total représentent la contribution de l'entrée du modèle et l'interaction de cette entrée avec les autres.

Depuis le **Tableau 3. 2**, la température maximale de réaction est principalement influencée par la température du fluide caloporteur (T_j) expliquant 71% de sa variation.

Tableau 3. 2 Indices de Sobol' des entrées du modèle en fonction de $T_{r_{max}}$

Entrées du modèle	Indices de Sobol'		
	Premier-ordre	Interaction	Ordre-total
	(S_i)	(S_i^{int})	(S_i^{TOT})
t_{ajout}	0,000	0,000	0,000
T_{ajout}	0,000	0,000	0,000
T_j	0,710	0,000	0,710
V_{eau0}	0,010	0,000	0,010
$V_{AA.ajouté}$	0,320	0,000	0,320

Dans notre cas, les indices de Sobol' supérieurs à 0,05 (5% de variation) sont sélectionnés comme les plus influents sur les sorties du modèle. Ensuite, à partir du **Tableau 3. 3**, nous pouvons déduire l'influence d'une d'entrée par sa condition comparative ; forte > Indice = 0,05 ≤ faible.

Tableau 3. 3 Influence d'entrée du modelé x_i sur la base des valeurs des indices Sobol'

Indice ¹	Condition comparative	Condition d'entrée du modelé x_i
S_i	Forte	Influente
S_i et S_i^{TOT}	Faible	Non Influente
S_i^{int}	Forte	Interaction importante
S_i^{int}	Faible	Faible ou non-interaction

Cette forte influence de T_j est due aux conditions thermiques dans lequel la réaction est réalisée. Dans des conditions de fonctionnement isopéribolique, la température du fluide caloporteur est maintenue constante. L'augmentation rapide de la vitesse de réaction entraînera une augmentation de la température de la réaction. Ceci sera observé jusqu'à ce que la vitesse de production de chaleur de la réaction devienne inférieure au flux de chaleur échangé avec le fluide caloporteur. Pour cette raison la variation de la température maximale de réaction dépend du choix de T_j .

Le volume total ajouté d'anhydride acétique ($V_{AA,ajouté}$) a une influence importante sur Tr_{max} , avec un indice de premier ordre de 32% de contribution à sa variance étant cela compréhensible puisque, c'est le réactif en défaut. Dans notre système, un procédé semi-discontinu et en fonctionnement isopéribolique, l'anhydride acétique est chargé et préchauffé jusqu'à la température du fluide caloporteur. La température du fluide caloporteur est maintenue constante et l'addition de l'anhydride acétique préchauffé est démarrée. Le débit d'ajout est maintenu constant.

¹ S_i , S_i^{int} et S_i^{TOT} représentent l'indice de premier ordre, l'indice interactionnelle et l'indice d'ordre totale pour l'entrée du modèle x_i .

Un comportement qui peut être observé est une forte surchauffe pendant la phase d'auto-accélération et seulement par la suite la température chute à une valeur constante.

La raison de ce comportement du réacteur devient compréhensible si une accumulation significative est observée dans cette première moitié du temps d'ajoute. Au moment où cette accumulation dépasse une quantité critique, un comportement semblable à un réacteur discontinu prend effet. Le refroidissement ne peut pas faire face à la vitesse de production de chaleur qui, en raison de la vitesse de réaction élevée, devient elle-même très élevée.

La conséquence est le développement d'une surchauffe élevée, conduisant à une augmentation de la température du réacteur qui ne dure que peu de temps.

3.2.2. Effet sur l'élévation de la température

La **Figure 3. 2** montre les indices de premier ordre et d'ordre total de Sobol' des entrées du modèle en relation à la variance de l'élévation de la température.

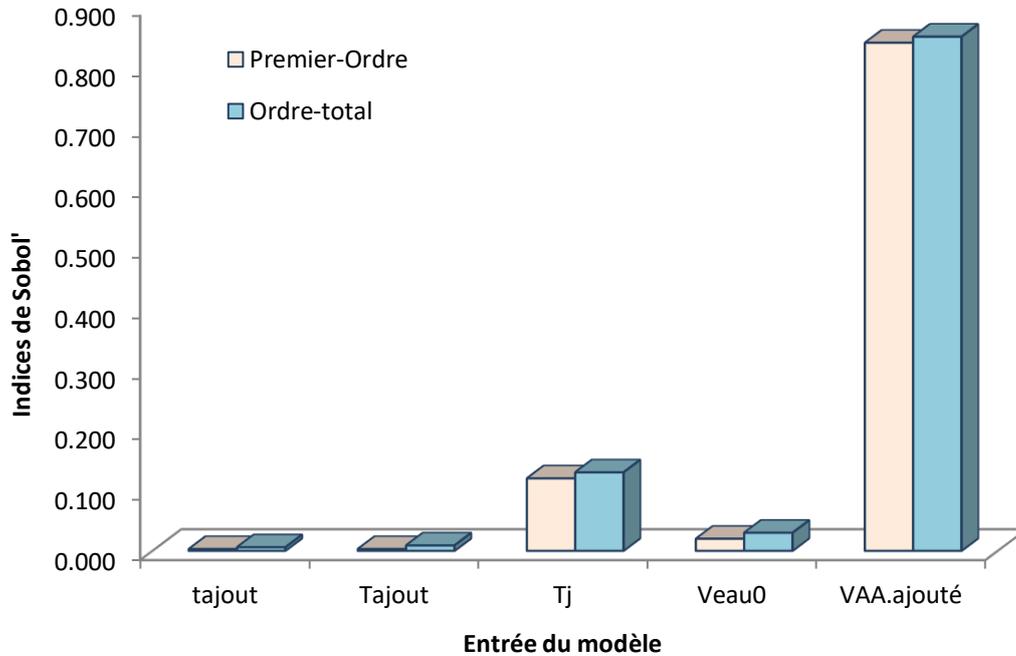


Figure 3. 2. Indices de Sobol' de premier ordre et d'ordre total pour ΔT

On peut remarquer d'après la **Figure 3. 2** et le **Tableau 3. 4** que la variation de l'élévation de la température, est principalement influencée par volume total ajouté d'anhydride acétique ($V_{AA.ajouté}$) suivie du fluide caloporteur (T_j).

Tableau 3. 4 Indices de Sobol' des entrées du modèle en fonction de ΔT

Entrées du modèle	Indices de Sobol'		
	Premier-ordre (S_i)	Interaction (S_i^{int})	Ordre-total (S_i^{TOT})
t_{ajout}	0,003	0,003	0,006
T_{ajout}	0,000	0,009	0,009
T_j	0,120	0,010	0,130
V_{eau0}	0,020	0,010	0,030
$V_{AA.ajouté}$	0,840	0,010	0,850

$V_{AA.ajouté}$ et T_j expliquent, respectivement, 84% et 12% de la variance de l'élévation de la température. En faisant une comparaison entre les indices de Sobol' pour Tr_{max} et ΔT , on peut observer que T_j a beaucoup plus d'influence sur Tr_{max} que sur ΔT , comme nous l'avons expliqué dans la section précédente, la variation de la température maximale de réaction dépend du choix de T_j .

Néanmoins, le $V_{AA.ajouté}$ a une contribution supérieure par rapport à celui de T_j sur ΔT . La possible accumulation dans le réacteur dû au volume ajouté de l'anhydride acétique conduise à une augmentation de la température du réacteur. En plus, l'anhydride acétique est le réactif en défaut et donc l'élévation de température isoperibolique va essentiellement dépendre de cet ajout.

3.2.3. Effet sur le temps pour atteindre la température maximale de réaction

La **Figure 3. 3** et le **Tableau 3. 5** montrent les indices du premier ordre et de l'ordre total pour le temps nécessaire pour atteindre la température maximale de réaction.

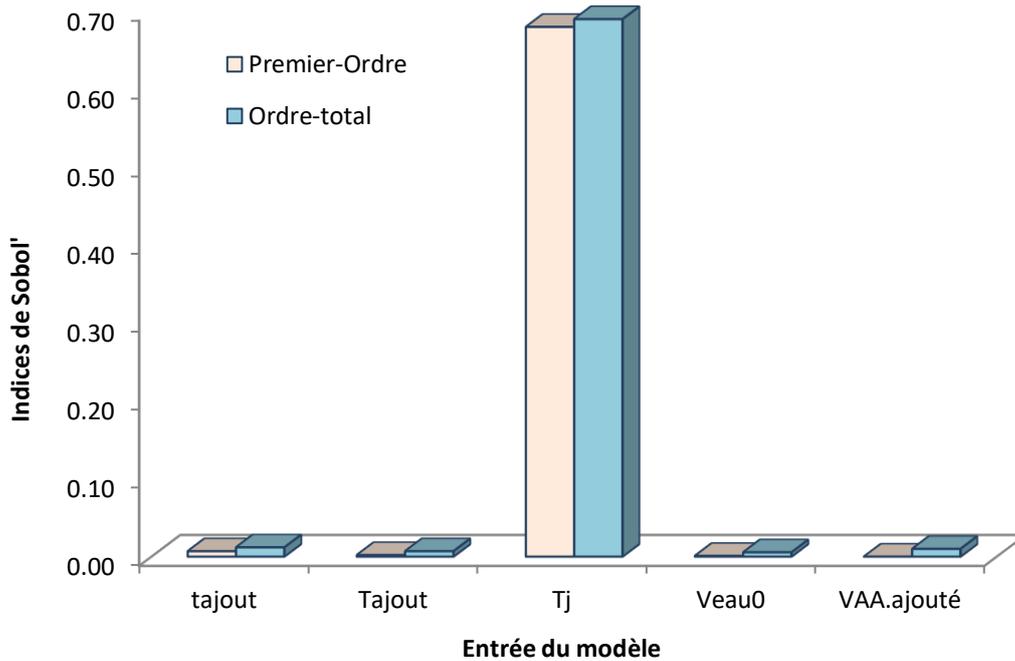


Figure 3. 3. Indices de Sobol' de premier ordre et d'ordre total pour $t_{T_{max}}$

Tableau 3. 5. Indices de Sobol' des entrées du modèle en fonction de t_{Trmax}

Entrées du modèle	Indices de Sobol'		
	Premier-ordre	Interaction	Ordre-total
	(S_i)	(S_i^{int})	(S_i^{TOT})
t_{ajout}	0,007	0,005	0,012
T_{ajout}	0,002	0,005	0,007
T_j	0,680	0,010	0,690
V_{eau0}	0,001	0,005	0,006
$V_{AA.ajouté}$	0,000	0,010	0,010

D'après l'indice de premier ordre, on constate que t_{Trmax} est principalement affecté par la température du fluide caloporteur, en contribuant à sa variation avec 68%. Encore une fois, en fonction de T_j , la vitesse de la réaction devient plus rapide, diminuant le temps pour atteindre la température maximale de réaction.

En résumé, le Tableau 3. 6 montre les entrées de modèle les plus influentes sur chaque sortie de modèle étudiée.

Tableau 3. 6. Récapitulatif des entrées du modèle les plus influençant sur chaque sortie du modèle

Sortie du modèle	Entrées du modèle les plus influentes	Contribution totale à la variation de la sortie
Tr_{max}	T_j	71%
	$V_{AA.ajouté}$	32%
ΔT	T_j	13%
	$V_{AA.ajouté}$	85%
t_{Trmax}	T_j	68%

3.3. Indices de Sobol' selon la valeur du coefficient de transfert thermique

La surface de transfert de chaleur peut changer dynamiquement soit en raison d'un processus d'addition, soit parce que la réaction s'accompagne d'un changement significatif de volume.

La valeur du coefficient global de transfert de chaleur dépend fortement des conditions d'écoulement qui dépendent elles-mêmes, entre autres, de la viscosité. Si la viscosité du mélange réactionnel augmente au cours de la réaction, cela conduit à une augmentation d'épaisseur du film laminaire dû à l'accumulation. En conséquence, le coefficient de transfert de chaleur du film diminue et l'évacuation de chaleur par conduction est réduite^[3].

La valeur du coefficient global de transfert de chaleur peut aussi varier de manière significative en raison de changements dans les propriétés physicochimiques du mélange réactionnel, elle dépend aussi de la nature du fluide caloporteur comme de la géométrie du réacteur^[4-6].

C'est pourquoi il est intéressant de voir l'influence qui pourrait avoir la valeur de UA sur les indices de Sobol' des différentes entrées du modèle en fonction des paramètres de risque thermique soit pour une différence dans la géométrie du réacteur comme pour de différent changement qui pourraient avoir lieu du côté du mélange réactionnel.

L'influence des entrées du modèle sur les paramètres de risque thermique a été testée en faisant varier le coefficient global de transfert de chaleur (UA) du modèle cinétique. La gamme de variation d'UA était de 4 à 8 W / K.

Comme indiqué dans les Tableau 3. 7 et Tableau 3. 8, la température maximale de réaction est toujours affectée par les deux mêmes paramètres, T_j et $V_{AA.ajouté}$ lors de la variation de la valeur d'UA.

Tableau 3. 7 Indices de Sobol' de premier ordre en fonction de la valeur d'UA pour Tr_{max}

Valeur d'UA (W/ K)	Indices de Premier-ordre (S_i)				
	t_{ajout}	T_{ajout}	T_j	V_{eau0}	$V_{AA.ajouté}$
4	0,000	0,003	0,580	0,020	0,450
6	0,000	0,001	0,640	0,010	0,380
8	0,000	0,000	0,710	0,010	0,320

Tableau 3. 8 Indices de Sobol' d'ordre total en fonction de la valeur d'UA pour Tr_{max}

Valeur d'UA (W/ K)	Indices d'ordre total (S_i^{TOT})				
	t_{ajout}	T_{ajout}	T_j	V_{eau0}	$V_{AA.ajouté}$
4	0,000	0,006	0,580	0,020	0,450
6	0,000	0,005	0,650	0,020	0,380
8	0,000	0,000	0,710	0,010	0,320

D'après la *Figure 3. 4*, avec l'augmentation de la valeur d'UA, les indices du premier ordre montrent que T_j deviennent plus important contrairement au volume total ajouté de l'anhydride acétique dont ces indices de premier ordre diminuent avec l'augmentation de la valeur d'UA. Cela est dû au fait qu'avec l'augmentation de la valeur d'UA l'échange de chaleur devient plus importante en diminuant la valeur de la température maximale et de ΔT mais en restant mathématiquement dépendant de T_j ; $Tr_{max} = T_j + (Enthalpie / m.C_p)$.

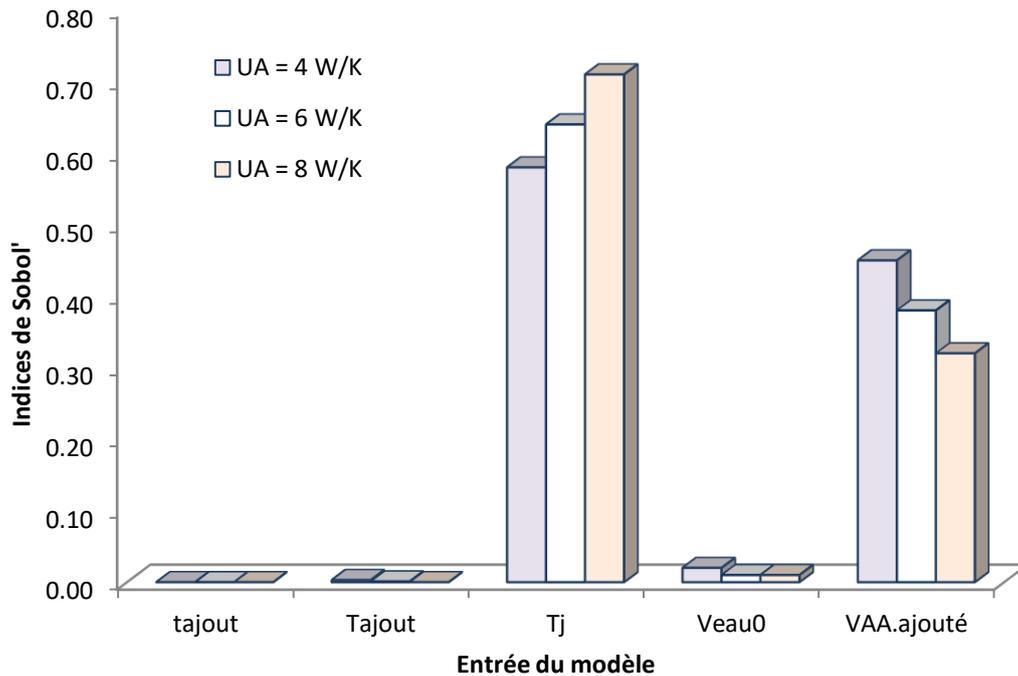


Figure 3. 4. Tendence des indices Sobol' de premier ordre pour Tr_{max} en fonction d'UA

Le Tableau 3. 9, Tableau 3. 10 et la **Figure 3. 5**, montrent les indices de premier ordre et d'ordre total de chaque entrée du modèle en fonction de l'élévation de température.

Tableau 3. 9 Indices de Sobol' de premier ordre en fonction de la valeur d'UA pour ΔT

Valeur d'UA (W/ K)	Indices de Premier-ordre (S_i)				
	t _{ajout}	T _{ajout}	T _j	V _{eau0}	V _{AA.ajouté}
4	0,000	0,000	0,040	0,040	0,930
6	0,000	0,000	0,080	0,024	0,890
8	0,003	0,003	0,120	0,020	0,840

Tableau 3. 10 Indices de Sobol' d'ordre total en fonction de la valeur d'UA pour ΔT

Valeur d'UA (W/ K)	Indices d'ordre total (S_i^{TOT})				
	t_{ajout}	T_{ajout}	T_j	V_{eau0}	$V_{AA.ajouté}$
4	0,010	0,010	0,050	0,050	0,940
6	0,010	0,010	0,090	0,037	0,900
8	0,006	0,009	0,130	0,030	0,850

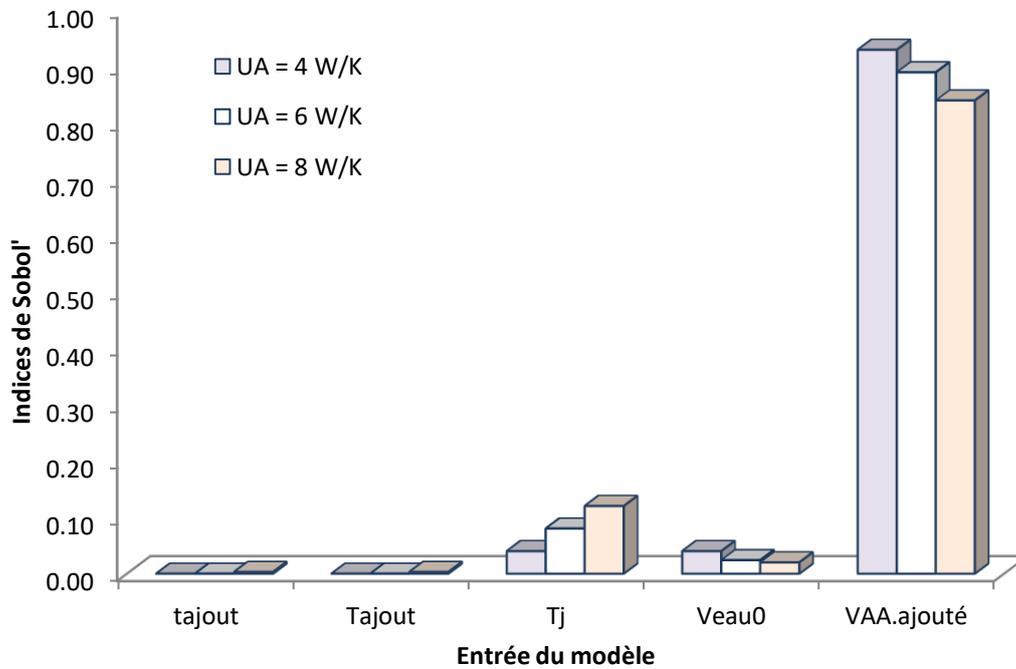


Figure 3. 5. Tendence des indices Sobol' de premier ordre pour ΔT en fonction d'UA

Ces indices montrent que ΔT est toujours affecté principalement par $V_{AA.ajouté}$, malgré la diminution légère de son influence avec l'augmentation de la valeur d'UA. D'un autre côté, T_j passe de ne pas avoir beaucoup d'importance (pour $UA=4$ W/K) avec une contribution inférieure à 5% à expliquer 12% de contribution à la variance de l'élévation de la température quand la valeur d'UA est égale à 8W/K.

Le temps nécessaire pour atteindre la température maximale de réaction est toujours sensible à l'influence de la température du fluide caloporteur avec la variation de la valeur d'UA (voir Figure 3. 6), étant celle-ci l'entrée du modèle la plus influente.

Malgré une petite augmentation des indices de Sobol' par rapport au $V_{AA.ajouté}$, cette entrée continue d'avoir peu d'influence sur $t_{T_{max}}$ avec des contributions inférieures à 5% (Voir Tableau 3. 11).

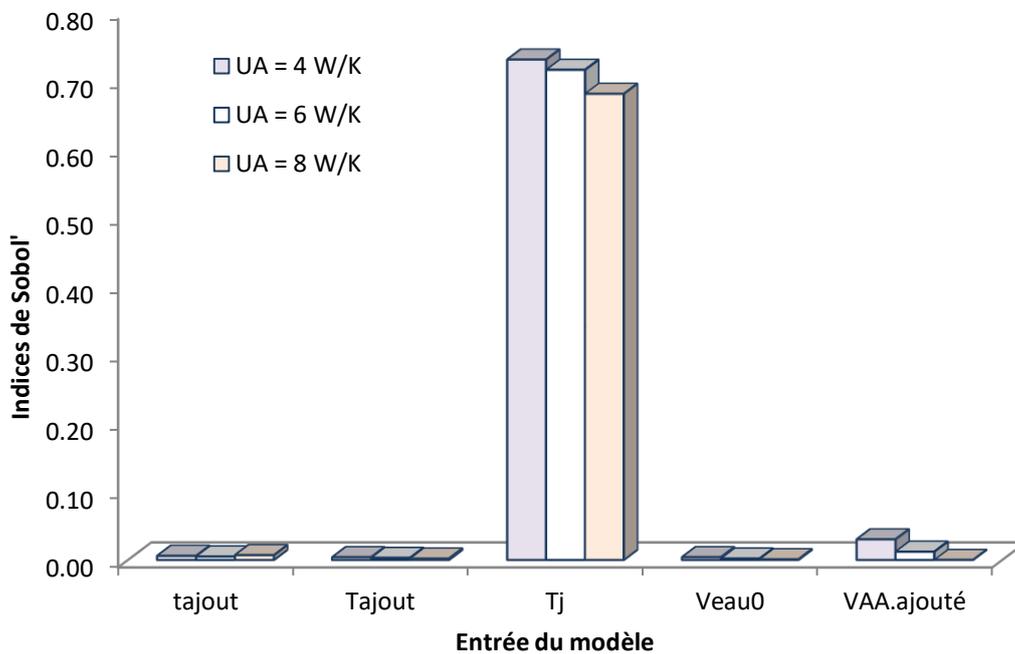


Figure 3. 6. Tendence des indices Sobol' de premier ordre pour $t_{T_{max}}$ en fonction d'UA

Tableau 3. 11 Indices de Sobol' de premier ordre en fonction de la valeur d'UA pour t_{Tmax}

Valeur d'UA		Indices de Premier-ordre (S_i)			
(W/ K)	t_{ajout}	T_{ajout}	T_j	V_{eau0}	$V_{AA.ajouté}$
4	0,006	0,004	0,730	0,004	0,030
6	0,005	0,003	0,715	0,002	0,012
8	0,007	0,002	0,680	0,001	0,000

Tableau 3. 12 Indices de Sobol' d'ordre total en fonction de la valeur d'UA pour t_{Tmax}

Valeur d'UA		Indices d'ordre total (S_i^{TOT})			
(W/ K)	t_{ajout}	T_{ajout}	T_j	V_{eau0}	$V_{AA.ajouté}$
4	0,009	0,006	0,740	0,006	0,040
6	0,010	0,007	0,723	0,005	0,017
8	0,012	0,007	0,690	0,006	0,010

3.4. Conclusions

La méthode d'analyse de sensibilité globale de Sobol' a été utilisée afin de quantifier la contribution de chaque entrée de modèle sélectionné et leurs interactions sur la variance globale des paramètres de risque thermique. Ces paramètres de risque thermique étaient la température maximale de réaction ($T_{r_{max}}$), l'élévation de température (ΔT) et le temps nécessaire pour atteindre la température maximale de réaction ($t_{Tr_{max}}$). Cette étude a été effectuée dans des conditions isopériboliques.

Avec l'estimation des indices de Sobol', indices de premier ordre et d'ordre total, on a pu quantifier les contributions de chaque entrée sur le paramètre de risque thermique. Cette étude nous a permis d'identifier la température du fluide caloporteur (T_j) et le volume total ajouté d'anhydride acétique ($V_{AA.ajouté}$) comme les entrées du modèle le plus influentes sur la variance de la température maximale de réaction et l'élévation de la température, dans les conditions de variation des paramètres d'entrée défini dans le Tableau 3. 1.

Les indices de Sobol' ont aussi permis de définir la température du fluide caloporteur comme l'entrée la plus influente pour le temps pour atteindre la température maximale de réaction.

En plus, la valeur du coefficient global de transfert de chaleur (UA) a été varié pour étudier l'influence de la valeur de UA sur les indices de Sobol' de différentes entrées du modèle déjà choisi sur les paramètres de risque thermique. Les résultats montrent que les paramètres de risque thermique sont toujours affectés par les mêmes entrées.

La méthode de Sobol' nous a aidé à identifier quelles entres du modèle ont de priorité au moment de choix des barrières de prévention et de sécurité destinées à éviter ou limiter la probabilité ou les effets d'un événement indésirable.

Nomenclature

\bar{C}_P	Capacité par mole, J mol ⁻¹ K ⁻¹
[i]	Concentration du composé <i>i</i> , mol L ⁻¹
\hat{C}_P	Capacité par masse, J g ⁻¹ K ⁻¹
E _a	Energie d'activation, J mol ⁻¹
k	Constante de vitesse, L mol ⁻¹ s ⁻¹
m	Masse, kg
Q	Débit volumétrique, L s ⁻¹
R _i	Vitesse de réaction, mol L ⁻¹ s ⁻¹
t	Temps, s
T	Température, K
UA	Coefficient global de transfert de chaleur, W K ⁻¹
V	Volume, L

Indices

0	Temps zéro
ambiente	Ambiante
Cat.	Réaction catalysée
Ajout	Ajout
Hydrolyse-cat.	Réaction d'hydrolyse catalysée
Hydrolyse-non.cat	Réaction d'hydrolyse non-catalysée
ins	inserts
<i>j</i>	Double enveloppe (Jacket)
R	Système réactionnelle
Ref.	Référence

Références

- [1] E. A. Garcia-Hernandez, C. R. Souza, L. Vernières-Hassimi, S. Leveneur, *Thermochim. Acta* **2019**, 682, 178409.
- [2] Parallel Computing Toolbox **R2017b**.
- [3] J. Steinbach, *Safety assessment for chemical processes*, Wiley-VCH, Weinheim ; New York, **1999**.
- [4] F. Lavanchy, **2005**.
- [5] C. A. Mantelis, F. Lavanchy, T. Meyer, *J. Supercrit. Fluids* **2007**, 40, 376.
- [6] F. Stoessel, *Thermal Safety of Chemical Processes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**.

IV

Cas d'étude II : Epoxidation de l'huile de coton

Le cas d'étude présenté dans ce chapitre s'agit d'un système en milieu diphasique avec plusieurs réactions : époxidation de l'huile de coton. Le modèle mathématique utilisé est le modèle cinétique développé par Zheng *et al.*^[1]. Il s'agit d'un système réactionnel liquide-liquide avec plusieurs réactions exothermiques consécutives et parallèles. Dans ce chapitre une méthode d'analyse de sensibilité « Sobol' » est appliquée sur cette réaction dans le but de définir les entrées du modèle les plus influents au niveau de la sécurité thermique.

4.1. Méthodologie	92
4.1.1. Modèle mathématique.....	92
4.1.2. Entrées et sorties du modèle.....	96
4.1.2.1. Entrées du modèle.....	96
4.1.2.2. Sorties du modèle.....	97
4.1.3. Calcul des indices de Sobol'	97
4.2. Résultats et discussions	98
4.2.1. Effet sur la température de réaction maximale.....	98
4.2.2. Effet sur l'élévation de la température.....	101
4.2.3. Effet sur le temps pour atteindre la température maximale de réaction	103
4.3. Indices de Sobol' selon la valeur du coefficient de transfert thermique	105
4.4. Conclusions	110
Références	112

La **Figure 4. 1** montre le résumé graphique de ce chapitre.

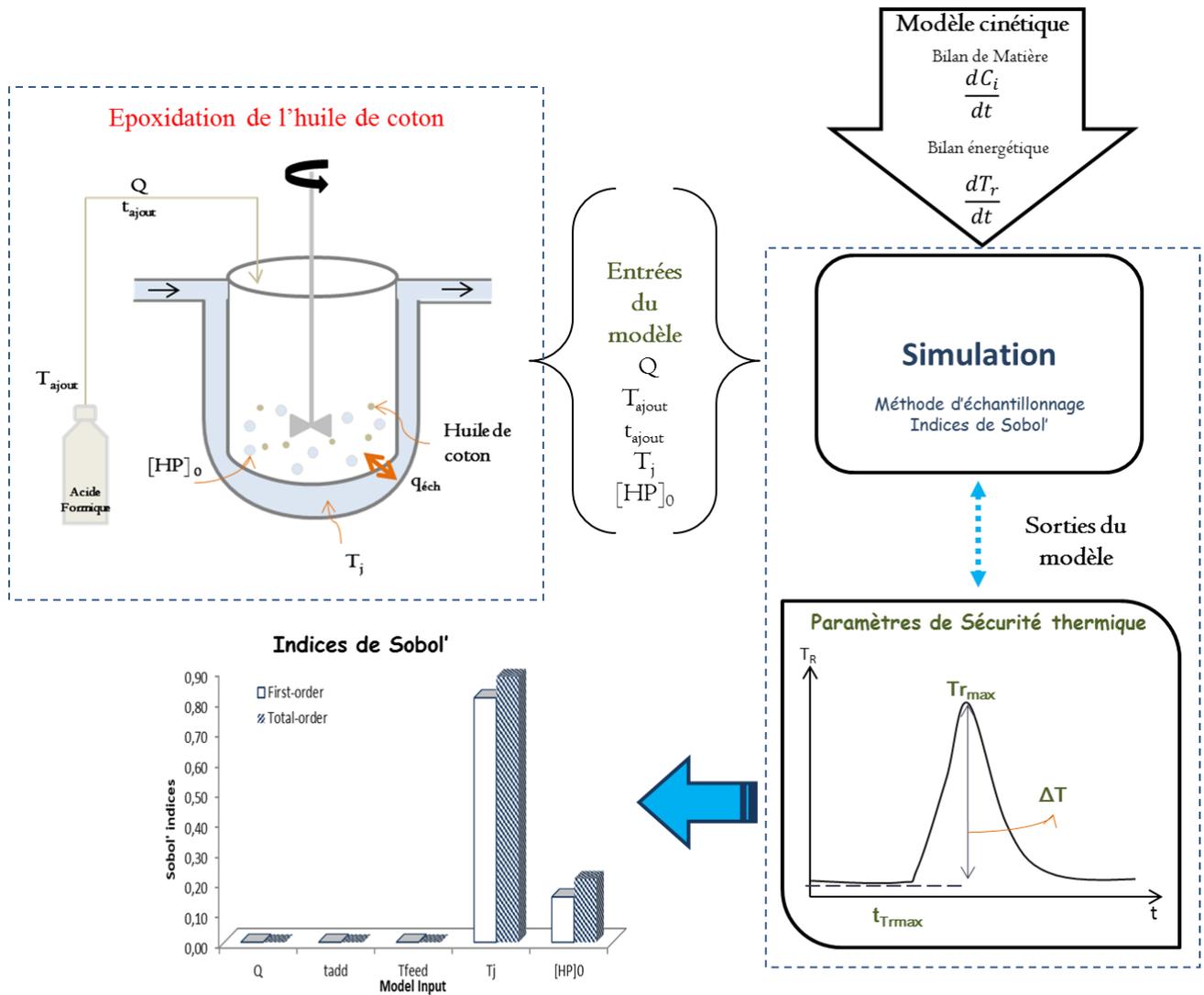


Figure 4. 1. Résumé graphique du cas d'étude II

4.1. Méthodologie

Dans cette section, le modèle mathématique décrivant le modèle cinétique d'époxidation de l'huile de coton et la méthodologie d'application de l'ASG sont expliqués.

4.1.1. Modèle mathématique

Zheng *et al.*^[1] ont développé un modèle cinétique pour l'époxidation de l'huile de coton par l'acide performique généré *in situ*, également connu sous le nom d'oxydation de Prileschajew, dans un réacteur semi-discontinu dans des conditions isopériboliques.

La **Figure 4. 2** illustre le mécanisme de réaction du système.

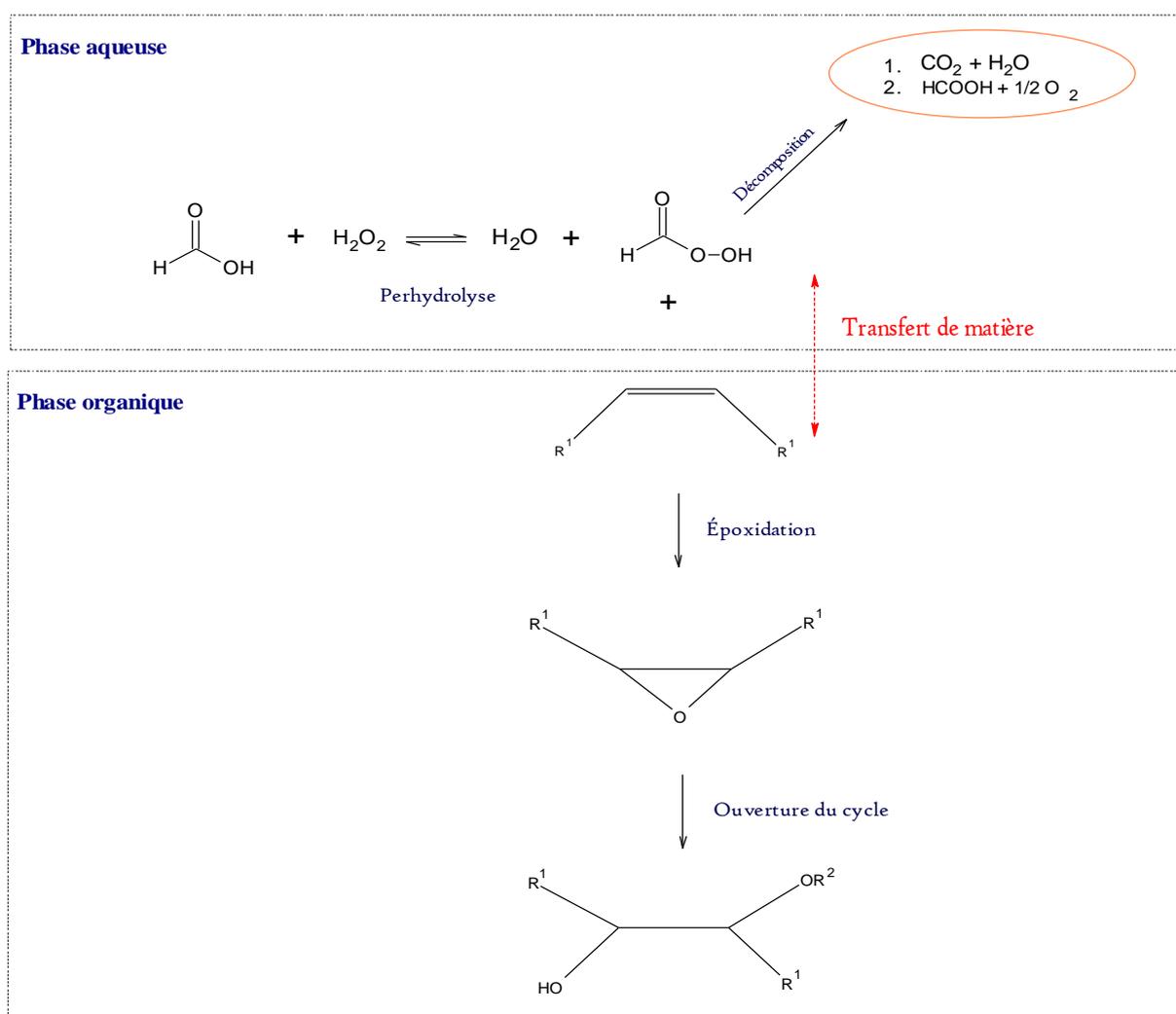


Figure 4. 2. Mécanisme simplifié de l'oxydation de Prileschajew de l'huile végétale

Zheng et al. ont supposé que la cinétique du transfert de masse était plus rapide que celle des réactions chimiques. Le transfert de chaleur entre les deux phases est aussi supposé très rapide. La solubilité de l'huile végétale et ses dérivés est supposée non-soluble dans la phase aqueuse. Les bilans de matière et de l'énergie ont été décrites comme ci-dessous :

Bilan de matières

- Phase organique

$$\frac{dC_{i,org}}{dt} = (\alpha \cdot K_i + 1 - \alpha)^{-1} \cdot \left(\left(\alpha \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{aq,j} + (1 - \alpha) \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{org,j} \right) + \alpha \cdot \frac{(C_{feed,i} - K_i \cdot C_{i,org})}{\tau_{aq}} \right) \quad (4.1)$$

- Phase aqueuse

$$\frac{dC_{i,aq}}{dt} = \left(\alpha + \frac{1 - \alpha}{K_i} \right)^{-1} \cdot \left(\left(\alpha \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{aq,j} + (1 - \alpha) \cdot \sum v_{ij} \cdot r_{org,j} \right) + \alpha \cdot \frac{(C_{feed,i} - K_i \cdot C_{i,aq})}{\tau_{aq}} \right) \quad (4.2)$$

Bilan énergétique

$$\begin{aligned} \frac{dT_R}{dt} = & \left(\frac{1}{m_R \cdot \hat{C}_{PR}} \right) \cdot \left[- \left(r_{perh} \cdot \Delta H_{R_{perh}} + r_{decomp,1} \cdot \Delta H_{R_{decomp,1}} + r_{decomp,2} \cdot \Delta H_{R_{decomp,2}} \right) \cdot V_{aq} \right. \\ & - \left(r_{Epoxydation,1} + r_{Epoxydation,2} + r_{Epoxydation,3} \right) \cdot \Delta H_{R_{Epoxydation}} \\ & + \left(r_{ROW} + r_{ROFA} + r_{ROPFA} \right) \cdot \Delta H_{R_{RO}} \cdot V_{org} + [FA]_{feed} \cdot Q_{FA} \cdot \bar{C}_{P_{FA}} \cdot (T_{feed} - T_R) \\ & \left. + UA(T_j - T_R) \right] \quad (4.3) \end{aligned}$$

Où,

- Les indices i et j représentent chaque composé et chaque réaction, respectivement,
- L'indice $feed$ fait référence à l'ajout,
- aq et org font référence aux phases aqueuses et organique, respectivement,
- V est le volume,
- α est le rapport entre le volume de la phase aqueuse et le volume total de la phase, V_{aq} / V_{Tot} ,
- τ est le temps de séjour,
- K_i est le rapport molaire d'équilibre du composé i entre la phase organique et la phase aqueuse,
- ν_{ij} est le coefficient stœchiométrique du composé i pour la réaction j ,
- $r_{aq,j} / r_{org,j}$ représente la vitesse de réaction de la réaction j en phase aqueuse ou organique,
- $[i]$ ou C_i est la concentration du composé i ,
- Les indices Epo, decomp. Perh, RO, ROFA et ROPFA représentent les réactions suivantes :
époxydation, décomposition, perhydrolyse, ouverture du cycle, ouverture du cycle par l'acide formique, ouverture du cycle par l'acide performique et ouverture du cycle par l'eau, respectivement,
- A est la surface de transfert de chaleur,
- C_P est la capacité thermique molaire,
- \hat{C}_P est la capacité thermique spécifique,
- m_R est la masse réactionnelle,
- ΔH_R est défini comme l'enthalpie de réaction,

- T_{feed} est la température d'ajout,
- T_j est la température du fluide caloporteur,
- T_r est la température de réaction,
- Q représente le débit volumétrique,
- U est le coefficient global de transfert de chaleur,

On peut remarquer que ce modèle mathématique prend en compte les phénomènes cinétiques, thermodynamiques et de transfert de chaleur.

4.1.2. Entrées et sorties du modèle

4.1.2.1. Entrées du modèle

En se basant sur le modèle mathématique développé et validé par Zheng *et al.*^[1], les entrées du modèle suivantes ont été sélectionnées :

- Débit volumétrique (Q),
- Temps d'ajout (t_{ajout}),
- Température d'ajout (T_{ajout}),
- Concentration initiale en peroxyde d'hydrogène ($[HP]_0$)
- Température du fluide caloporteur (T_j)

En effet, durant leurs expériences cinétiques pour développer un modèle cinétique, par Zheng *et al.*^[1] ont fait varier ces paramètres.

La méthode de Sobol' a été appliquée sur les différentes entrées du modèle mentionné ci-dessus, dans le **Tableau 4. 1** on montre la gamme de valeurs pour la variation de chaque entrée.

Tableau 4. 1. Gamme de variation pour chaque entrée de modèle

Notation	Définition	Unités	Gamme	
			Basse	Haute
Q	Débit volumétrique	L/s	0,0001	0,0002
T_{ajout}	Temps d'ajout	s	1500	3000
T_{ajout}	Température d'ajout	K	288,15	308,15
T_j	Température du fluide caloporteur	K	313,15	333,15
$[HP]_0$	Concentration initiale en peroxyde d'hydrogène	mol/L	3,5	7

Ces plages ont été choisies car ce sont elles qui ont été utilisées pour valider le modèle cinétique dans l'article de Zheng *et al.*^[1].

4.1.2.2. Sorties du modèle

Comme l'objectif de cette étude est de déterminer les entrées du modèle les plus influentes sur les paramètres de risque thermique, ceux-ci ont été sélectionnés comme sorties du modèle :

- La Température de réaction maximale ($T_{r_{max}}$) dans des conditions isopériboliques, représentant la gravité du risque.
- L'élévation de la température (ΔT) dans de conditions isopériboliques, représentant aussi la gravité du risque.
- Le Temps pour atteindre la température maximale de réaction ($t_{T_{r_{max}}}$) dans de conditions isopériboliques, représentant la probabilité du risque.

4.1.3. Calcul des indices de Sobol'

L'analyse de sensibilité globale a été réalisée sur le modèle réactionnel comprenant des équations différentielles ordinaires (EDOs) décrites précédemment (Eqs.4.1-4.3). Les EDOs pour les bilans de masse et d'énergie ont été résolues en utilisant le solveur ode23s qui est basé sur une méthode de Rosenbrock modifiée restreinte à l'ordre 2 et utilisée pour la solution d'un problème rigide^[2].

Les étapes de calcul pour l'analyse de sensibilité de Sobol' ont été effectuées à l'aide de « Parallel Computing Toolbox™ (R2017b)^[3] » dans MATLAB® en suivant les étapes présentées dans le **Tableau A. 1** de l'annexes. Des points quasi-aléatoires des suites de Sobol' ont été générés pour tous les entrées du modèle présentés dans le **Tableau 4. 1**. Ensuite, 100 000 simulations ont été réalisées.

4.2. Résultats et discussions

L'indice du premier ordre estime la contribution d'une entrée unique à la variance de la sortie, c'est à dire, le pourcentage de variation de la sortie par rapport aux variations de ces entrées, qui peuvent être dues aux erreurs de l'opérateur par exemple; l'indices d'ordre total, indique la contribution des entrées et de leur effet d'interaction avec d'autres entrées à la variance de la sortie, tandis que la différence ce deux indices montre la contribution interactionnel d'une entrée avec toutes les autres.

Les résultats des indices de Sobol' déterminant l'influence des entrées sélectionnés sur les paramètres de sécurité thermique ($T_{r_{max}}$, ΔT et $t_{T_{max}}$), du modèle étudié, sont présentés dans les paragraphes suivants.

4.2.1. Effet sur la température de réaction maximale

La **Figure 4. 3** montre les indices de premier ordre et d'ordre total de Sobol'.

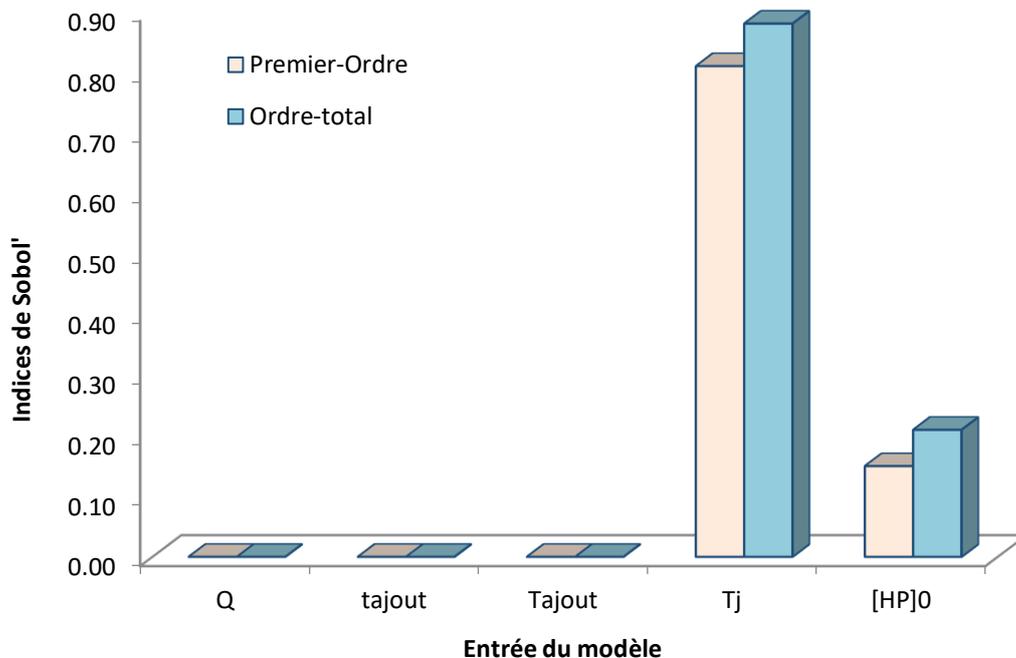


Figure 4. 3. Indices de Sobol' de premier ordre et d'ordre total pour $T_{r_{max}}$

Comme on peut constater sur la **Figure 4. 3** la température maximale de réaction est principalement influencée par la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène ($[HP]_0$) et la température du fluide caloporteur (T_j).

En ce qui concerne les indices de premier ordre, le **Tableau 4. 2** montre que ($[HP]_0$) et (T_j) expliquent, respectivement, 15% et 81% de la variance de la température maximale de la réaction.

Tableau 4. 2. Indices de Sobol' des entrées du modèle en fonction de Tr_{max}

Entrées du modèle	Indices de Sobol'		
	Premier-ordre (S_i)	Interaction (S_i^{int})	Ordre-total (S_i^{TOT})
Q	0,00	0,00	0,00
t_{ajout}	0,00	0,00	0,00
T_{ajout}	0,00	0,00	0,00
T_j	0,81	0,07	0,88
$[HP]_0$	0,15	0,06	0,21

Dans cette étude, les indices de premier ordre des entrées du modèle supérieurs à 0,05 (5% de variation) sont sélectionnés comme les plus influents sur les sorties du modèle. Ensuite, à partir du **Tableau 4. 3**, nous pouvons déduire l'influence d'une d'entrée par sa condition comparative ; forte > Indice=0,05 ≤ faible.

Tableau 4. 3 Influence d'entrée du modelé x_i sur la base des valeurs des indices Sobol'

Indice ²	Condition comparative	Condition d'entrée du modelé x_i
S_i	Forte	Influente
S_i et S_i^{TOT}	Faible	Non Influente
S_i^{int}	Forte	Interaction importante
S_i^{int}	Faible	Faible ou non-interaction

La concentration initiale en peroxyde d'hydrogène a une influence importante sur Tr_{max} , car c'est l'agent oxydant du système réactionnel, plus il y a de peroxyde d'hydrogène dans le système réactionnel et plus la température maximale du milieu réactionnel sera élevée, en plus cette concentration favorise les réactions fortement exothermiques comme l'époxidation et décomposition de PFA (acide performique) résultant cette-ci en une augmentation de la température du milieu réactionnel.

La température du fluide caloporteur T_j , a une forte influence sur Tr_{max} . Comme exprimé dans l'équation (5.5), dans des conditions isopériboliques, les réactifs sont chauffés jusqu'au à la température initiale de réaction par le système de chauffage / refroidissement (T_j), pour cette raison la température de réaction maximale atteinte peut varier fortement, selon le choix de T_j .

$$T_{rmax} = T_j + \Delta T \quad (4.5)$$

On peut également remarquer que, d'après l'indice d'interaction (S_i^{int}), qu'il y a une faible interaction entre ($[HP]_0$) et (T_j) car l'indice d'interaction est légèrement supérieur à 5% ($S_i^{int} = 6\%$ et 7% , respectivement), c'est-à-dire que malgré la faible influence de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène par rapport à la température du fluide caloporteur, celle-ci

² S_i , S_i^{int} et S_i^{TOT} représentent l'indice de premier ordre, l'indice interactionnelle et l'indice d'ordre totale pour l'entrée du modèle i .

pourrait avoir beaucoup plus d'influence sur la température maximale si elle varie en même temps que T_j .

4.2.2. Effet sur l'élévation de la température

Le **Tableau 4. 4** montre les résultats des indices de Sobol' pour l'élévation de température comme sortie du modèle.

Tableau 4. 4 Indices de Sobol' des entrées du modèle en fonction de ΔT

Entrées du modèle	Indices de Sobol'		
	Premier-ordre (S_i)	Interaction (S_i^{int})	Ordre-total (S_i^{TOT})
Q	0,00	0,00	0,00
t_{ajout}	0,00	0,00	0,01
T_{ajout}	0,00	0,00	0,00
T_j	0,63	0,11	0,73
$[HP]_0$	0,28	0,11	0,38

D'après le **Tableau 4. 4** et la **Figure 4. 4**, on peut remarquer que la variation de l'élévation de la température, est principalement influencée par la température de l'enveloppe (T_j) suivie de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène ($[HP]_0$).

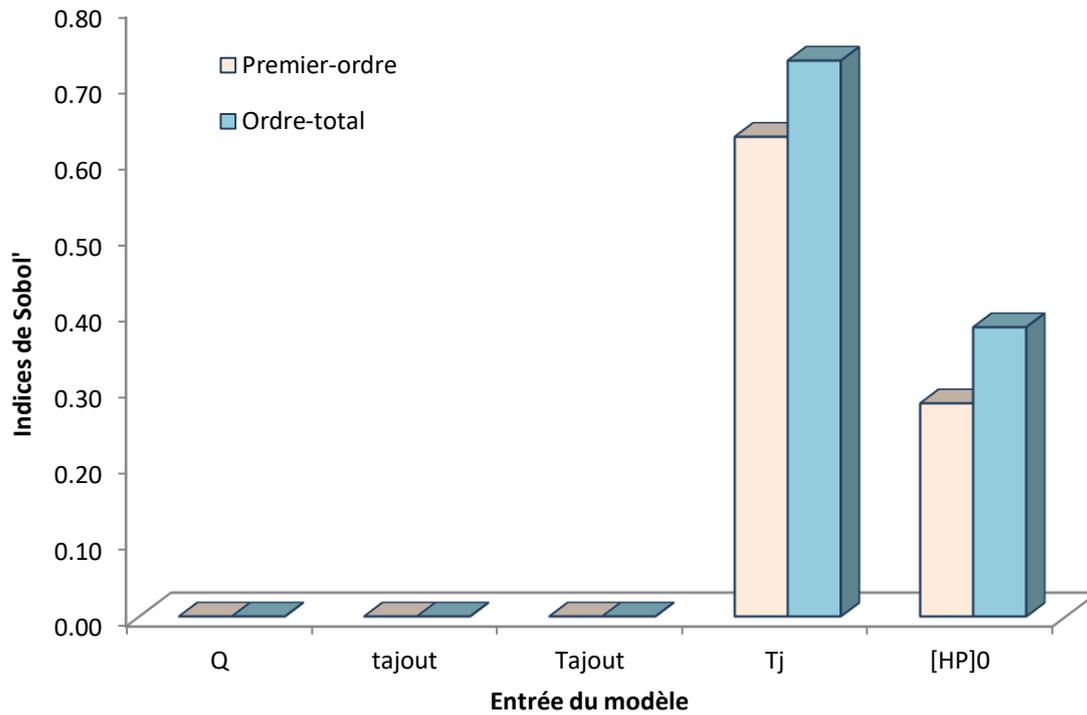


Figure 4. 4. Indices de Sobol' de premier ordre et d'ordre total pour ΔT

($[HP]_0$) et (T_j) expliquent, respectivement, 28% et 63% de la variance de l'élévation de la température. Pour ΔT , il existe également une influence de l'interaction entre ces deux entrées, de 11% pour tous les deux.

En faisant une comparaison entre les indices de Sobol' pour Tr_{max} et ΔT , on peut observer que T_j a plus d'influence sur Tr_{max} que sur ΔT , la variation de la température maximale de la réaction dépend du choix de T_j . Cependant, ΔT dépend plus de Tr_{max} que de T_j .

4.2.3. Effet sur le temps pour atteindre la température maximale de réaction

La **Figure 4. 5** montre les indices du premier ordre et de l'ordre total pour le temps nécessaire pour atteindre la température maximale de réaction.

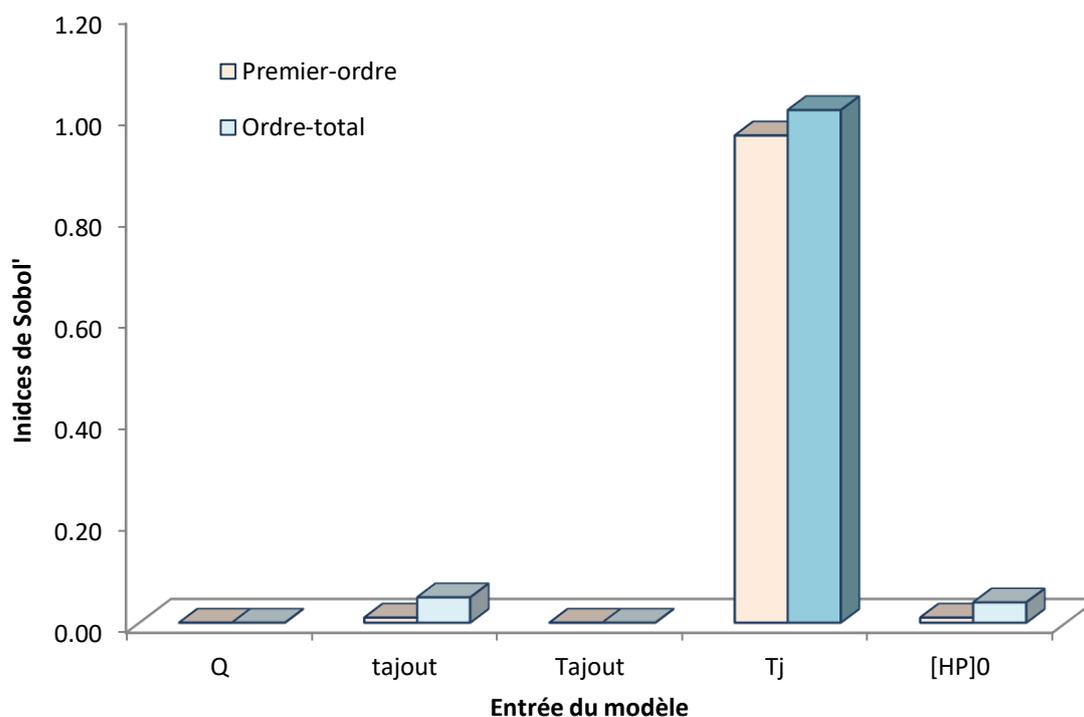


Figure 4. 5. Indices de Sobol' de premier ordre et d'ordre total pour t_{Trmax}

Les indices de Sobol' de premier ordre et d'ordre total indiquent que la variance du temps nécessaire pour atteindre la température maximale de réaction, est presque entièrement attribuée à la température du fluide caloporteur, expliquant 96% de la variance totale (**Tableau 4. 5**).

Pour l'effet interactionnel, on peut négliger l'interaction car $S_i^{int} \leq 5\%$ pour toutes les entrées.

Tableau 4. 5 Indices de Sobol' des entrées du modèle en fonction de $t_{T_{max}}$

Entrées du modèle	Indices de Sobol'		
	Premier-ordre (S_i)	Interaction (S_i^{int})	Ordre-total (S_i^{TOT})
Q	0,00	0,00	0,00
t_{ajout}	0,01	0,04	0,05
T_{ajout}	0,00	0,00	0,00
T_j	0,96	0,05	1,01
$[HP]_0$	0,01	0,03	0,04

La température maximale est très influencée par la température du fluide caloporteur. Plus la température du fluide caloporteur augmente plus T_{max} est atteinte dans un temps plus court

4.3. Indices de Sobol' selon la valeur du coefficient de transfert thermique

Le coefficient global de transfert de chaleur (UA) est un paramètre important dans la mesure où il conditionne l'efficacité du transfert de chaleur entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur. La valeur de UA dépend de la géométrie du réacteur, de la nature du fluide caloporteur, du milieu réactionnel...^[4-6].

Raisons pour lesquelles, l'influence de ce paramètre a été testée en tenant compte du fait que UA peut avoir des valeurs différentes en fonction de la nature du fluide caloporteur et / ou des matériaux du réacteur, ce qui pourrait Influencer l'impact de certaines entrées du modèle sur les paramètres de sécurité.

L'influence des entrées du modèle sur les paramètres de risque thermique a été testée en faisant varier le coefficient global de transfert de chaleur (UA) du modèle cinétique. La gamme de variation d'UA était de 4 à 6 W / K.

Comme indiqué dans les **Tableau 4. 6** et **Tableau 4. 7**, la température maximale de réaction est toujours affectée par les deux mêmes paramètres, $[HP]_0$ et T_j , lors de la variation de UA.

Tableau 4. 6 Indices de Sobol' de premier ordre en fonction de la valeur d'UA pour Tr_{max}

Valeur d'UA (W/ K)	Indices de Premier-ordre (S_i)				
	Q	t_{ajout}	T_{ajout}	T_j	$[HP]_0$
4	0,00	0,00	0,00	0,61	0,31
5	0,00	0,00	0,00	0,73	0,21
6	0,00	0,00	0,00	0,81	0,15

Tableau 4. 7 Indices de Sobol' d'ordre total en fonction de la valeur d'UA pour Tr_{max}

Valeur d'UA (W/ K)	Indices d'ordre total (S_i^{TOT})				
	Q	t_{ajout}	T_{ajout}	T_j	[HP] ₀
4	0,00	0,00	0,00	0,68	0,38
5	0,00	0,00	0,00	0,80	0,26
6	0,00	0,00	0,00	0,88	0,21

De plus, comme nous pouvons le voir sur la *Figure 4. 6* pour les indices du premier ordre, la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène a une tendance à diminuer avec l'incrément de la valeur d'UA. D'un autre côté, l'influence de la température du fluide caloporteur devient plus importante avec l'augmentation d'UA.

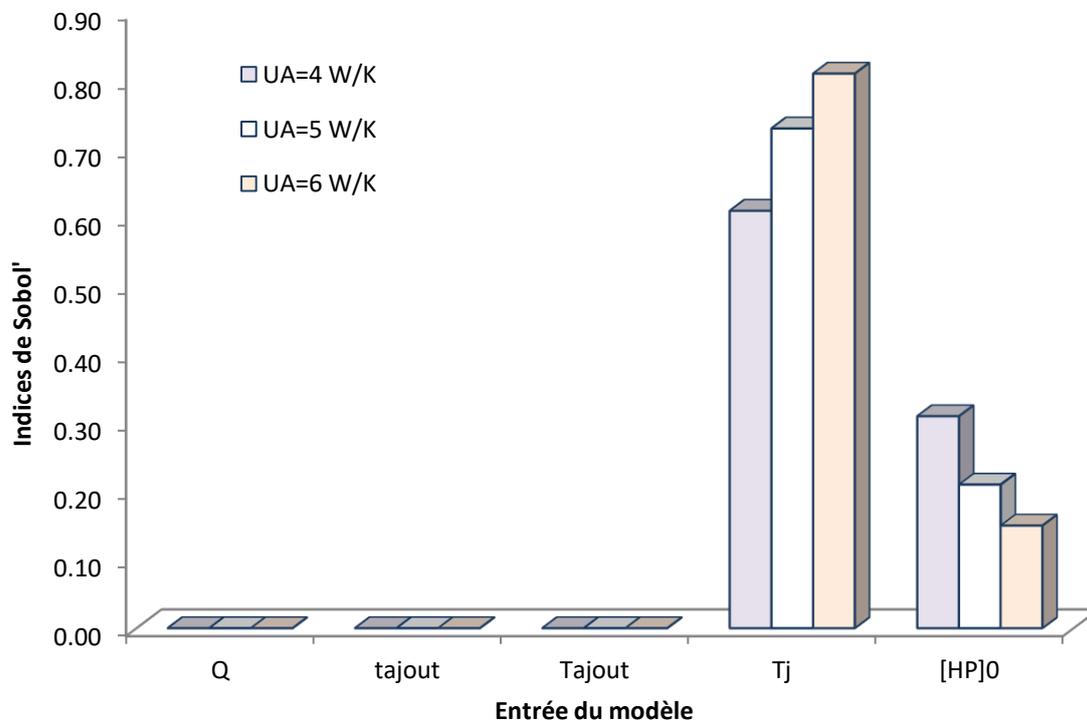


Figure 4. 6. Tendance des indices Sobol' de premier ordre pour Tr_{max} en fonction d'UA

Comme on peut le voir sur la *Figure 4. 7*, *Tableau 4. 8* et *Tableau 4. 9*, l'élévation de température, pareil que la température maximale de réaction, est toujours influencée par $[HP]_0$ et T_j , ayant ces indices qui varient de la même façon par rapport à la valeur d'UA.

Tableau 4. 8 Indices de Sobol' de premier ordre en fonction de la valeur d'UA pour ΔT

Valeur d'UA (W/ K)	Indices de Premier-ordre (S_i)				
	Q	t_{ajout}	T_{ajout}	T_j	$[HP]_0$
4	0,00	0,00	0,00	0,49	0,46
5	0,00	0,00	0,00	0,57	0,34
6	0,00	0,00	0,00	0,63	0,28

Tableau 4. 9 Indices de Sobol' d'ordre total en fonction de la valeur d'UA pour ΔT

Valeur d'UA (W/ K)	Indices d'ordre total (S_i^{TOT})				
	Q	t_{ajout}	T_{ajout}	T_j	$[HP]_0$
4	0,00	0,01	0,00	0,56	0,53
5	0,00	0,01	0,00	0,66	0,42
6	0,00	0,00	0,00	0,73	0,38

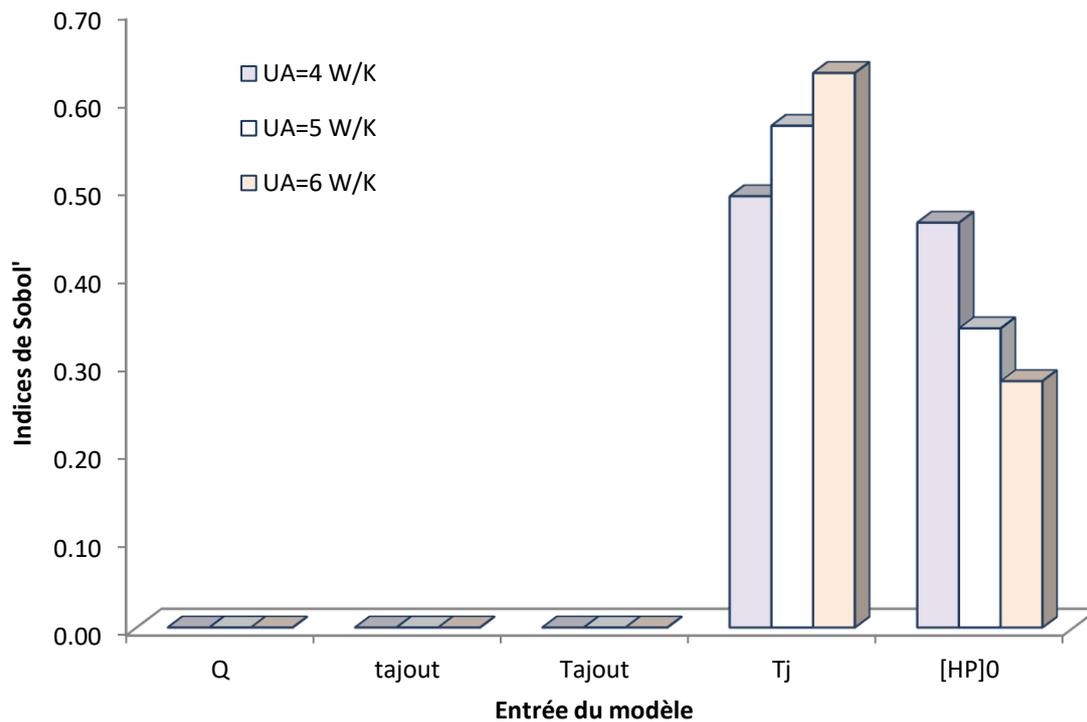


Figure 4. 7. Tendence des indices Sobol' de premier ordre pour ΔT en fonction d'UA

Le temps nécessaire pour atteindre la température maximale de réaction est également sensible à la même entrée, la température du fluide caloporteur. Contrairement à la température maximale de réaction et à l'élévation de température, les indices de T_j changent peu malgré le changement de la valeur d'UA (voir **Figure 4. 8**, **Tableau 4. 10** et **Tableau 4. 11**).

Tableau 4. 10 Indices de Sobol' de premier ordre en fonction de la valeur d'UA pour $t_{T_{max}}$

Valeur d'UA (W/ K)	Indices de Premier-ordre (S_i)				
	Q	t _{ajout}	T _{ajout}	T _j	[HP] ₀
4	0,00	0,01	0,00	0,96	0,01
5	0,00	0,01	0,00	0,96	0,01
6	0,00	0,01	0,00	0,96	0,01

Tableau 4. 11 Indices de Sobol' d'ordre total en fonction de la valeur d'UA pour $t_{T_{max}}$

Valeur d'UA (W/ K)	Indices d'ordre total (S_i^{TOT})				
	Q	t_{ajout}	T_{ajout}	T_j	[HP] ₀
4	0,00	0,04	0,00	1,02	0,04
5	0,00	0,04	0,00	1,02	0,04
6	0,00	0,05	0,00	1,01	0,04

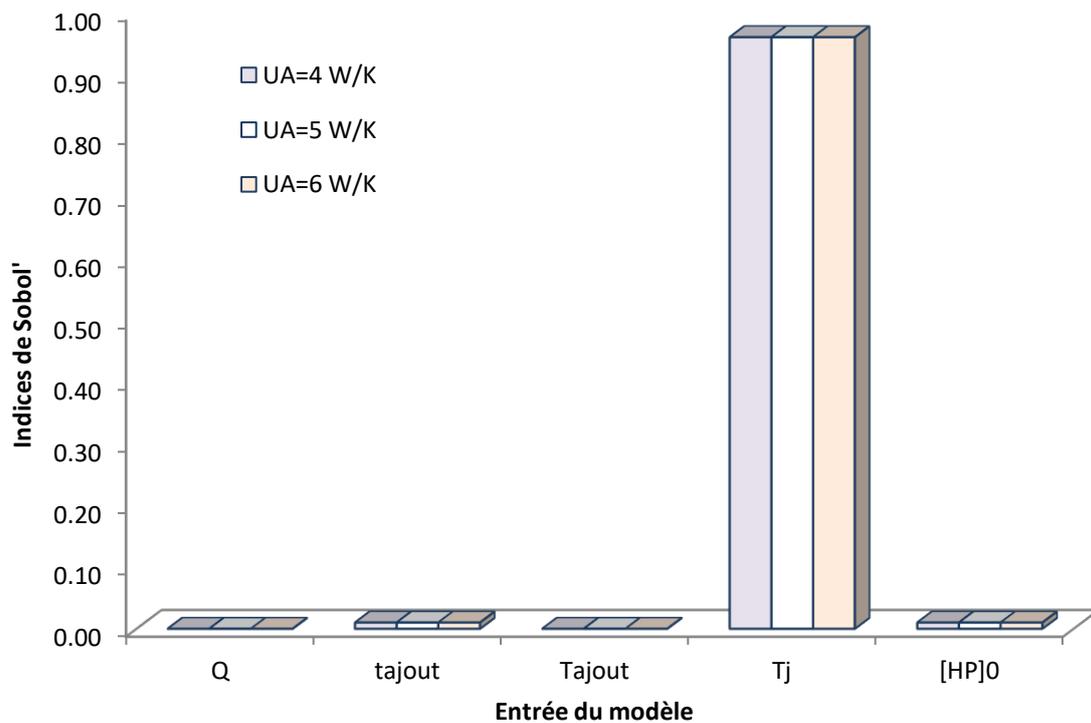


Figure 4. 8. Tendence des indices Sobol' de premier ordre pour $t_{T_{max}}$ en fonction d'UA

4.4. Conclusions

La méthode d'analyse de sensibilité globale de Sobol' a été utilisée afin de quantifier la contribution de chaque entrée de modèle et leurs interactions à la variance globale de la sortie du modèle.

Les trois sorties du modèle, les paramètres de sécurité, étaient la température maximale de réaction ($T_{r_{max}}$), l'élévation de température (ΔT) et le temps nécessaire pour atteindre la température maximale de réaction ($t_{T_{r_{max}}}$).

Les indices de premier ordre et d'ordre total de Sobol' ont été calculés sur la base du modèle mathématique de couplage des bilans de masse et des bilans énergétiques.

En analysant les indices de sensibilité, deux entrées du modèle ont été identifiées comme les plus influentes sur la température de réaction maximale et l'élévation de la température : la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène et la température du fluide caloporteur, en utilisant les variations des paramètres d'entrée du Tableau 4. 1.

Pour le temps pour atteindre la température maximale de réaction, les indices de Sobol' ont permis de déterminer la température du fluide caloporteur comme l'entrée la plus influente.

Le coefficient global de transfert de chaleur a été varié pour étudier l'influence des entrées du modèle déjà choisi sur les paramètres de risque thermique. Les résultats montrent que les paramètres de risque thermique sont toujours affectés par les mêmes entrées.

Cette étude a permis de déterminer que : la température du fluide caloporteur et la concentration de peroxyde d'hydrogène sont les principales entrées influençant les paramètres de gravité ($T_{r_{max}}$, ΔT) et le paramètre de probabilité ($t_{T_{r_{max}}}$) du risque thermique. Par conséquent, les barrières de sécurité de ce système doivent se focaliser principalement sur ces deux entrées pour

diminuer le risque d'un emballement thermique. En cas d'occurrence d'un accident, il faut leur donner des priorités au moment de toute correction afin d'éviter un emballement thermique.

Finalement, on peut bien conclure que l'AGS-méthode de Sobol' peut être utilisé pour trouver les entrées les plus influents pour l'évaluation des risques thermiques d'un système chimique complexe. Cette méthode permet de définir les entrées du modèle à surveiller afin d'assurer un fonctionnement sûr.

Références

- [1] J. L. Zheng, J. Wärnä, T. Salmi, F. Burel, B. Taouk, S. Leveueur, *AIChE J.* **2016**, *62*, 726.
- [2] L. F. Shampine, M. W. Reichelt, *SIAM J. Sci. Comput.* **1997**, *18*, 1.
- [3] Parallel Computing Toolbox **R2017b**.
- [4] F. Lavanchy, **2005**.
- [5] C. A. Mantelis, F. Lavanchy, T. Meyer, *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *40*, 376.
- [6] F. Stoessel, *Thermal Safety of Chemical Processes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**.



Contrôle du système réactionnel : Époxidation de l'huile de coton

Le cas d'étude présenté dans ce chapitre est un système de contrôle pour la réaction d'époxidation de l'huile de coton. Le modèle mathématique utilisé est le modèle cinétique développé par Zheng *et al.*^[1]. A partir des résultats obtenus lors de l'application de la méthode d'analyse de sensibilité « Sobol' » un modèle paramétrique est développé en fonction des entrées les plus influentes sur la température maximale de la réaction.

5.1. Méthodologie	115
5.1.1. Limites de sécurité	116
5.2. Résultats et discussions	117
5.2.1. Modèle paramétrique	117
5.2.2. Détermination des constantes du modèle paramétrique	122
5.2.3. Contrôle du système réactionnel	124
5.2.3.1. Erreur sur la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène, $[HP]_0$	124
5.2.3.2. Erreur sur la température du fluide caloporteur, T_j	128
5.2.3.3. Erreur sur $[HP]_0$ et T_j	132
5.3. Conclusions	135
Références	136

5.1. Méthodologie

L'objectif d'utiliser l'ASG était de déterminer les entrées du modèle les plus influentes. Cette étude permet de réduire le nombre des paramètres/entrées du modèle à prendre en compte. Ce modèle peut être utilisé afin de contrôler la température maximale de la réaction lorsqu'une erreur se produit sur l'une de ces entrées.

La concentration initiale de peroxyde d'hydrogène ($[HP]_0$) et la température du fluide caloporteur (T_j) ont été identifiées comme les entrées les plus influentes sur Tr_{max} (Chapitre IV, ci-dessus). Dans cette section, nous nous concentrons à trouver la relation existante entre ces entrées pour des différentes valeurs de Tr_{max} .

En prenant en compte la gamme de variation de chaque entrée présentée dans le **Tableau 5. 1**, des conditions opératoires ont été établies tel que la température maximale (Tr_{max}) soit égale à 343,15 K (70°C). Cette limite a été définie car c'est un bon compromis pour avoir un maximum d'huiles végétales époxydes et limiter la décomposition des espèces peroxydes.

Tableau 5. 1 Conditions opératoires pour Tr_{max} égal à 343,15 K

Notation	Définition	Unités	Valeurs
Q	Débit volumétrique	Q	0,00015
T_{ajout}	Temps d'ajout	T_{ajout}	2250
T_{ajout}	Température d'ajout	T_{ajout}	296,70
T_j	Température du fluide caloporteur	T_j	324,75
$[HP]_0$	Concentration initiale en peroxyde d'hydrogène	$[HP]_0$	4

5.1.1. Limites de sécurité

Afin de prévenir les emballements thermiques, il est toujours recommandé d'établir des limites de sécurité qui permettent de maintenir $T_{r_{max}}$ en dessous d'une valeur seuil. Dans cette étude, la limite seuil a été fixée à la valeur de 358,15 K (85°C), cette température a été utilisée pour des raisons de sécurité liée à la décomposition spontanée du peroxyde d'hydrogène qui prend plus d'importance.

5.2.Résultats et discussions

5.2.1. Modèle paramétrique

La **Figure 5. 1** montre que pour une température maximale Tr_{max} spécifique (dans ce cas 343,15 K) on peut obtenir par simulation du modèle mathématique les valeurs de $[HP]_0$ et T_j , permettant de garder Tr_{max} toujours la même. Les autres entrées du modèle (Q , t_{ajout} , T_{ajout} , $[HP]_0$) égalent leurs valeurs établies dans le **Tableau 5. 1**.

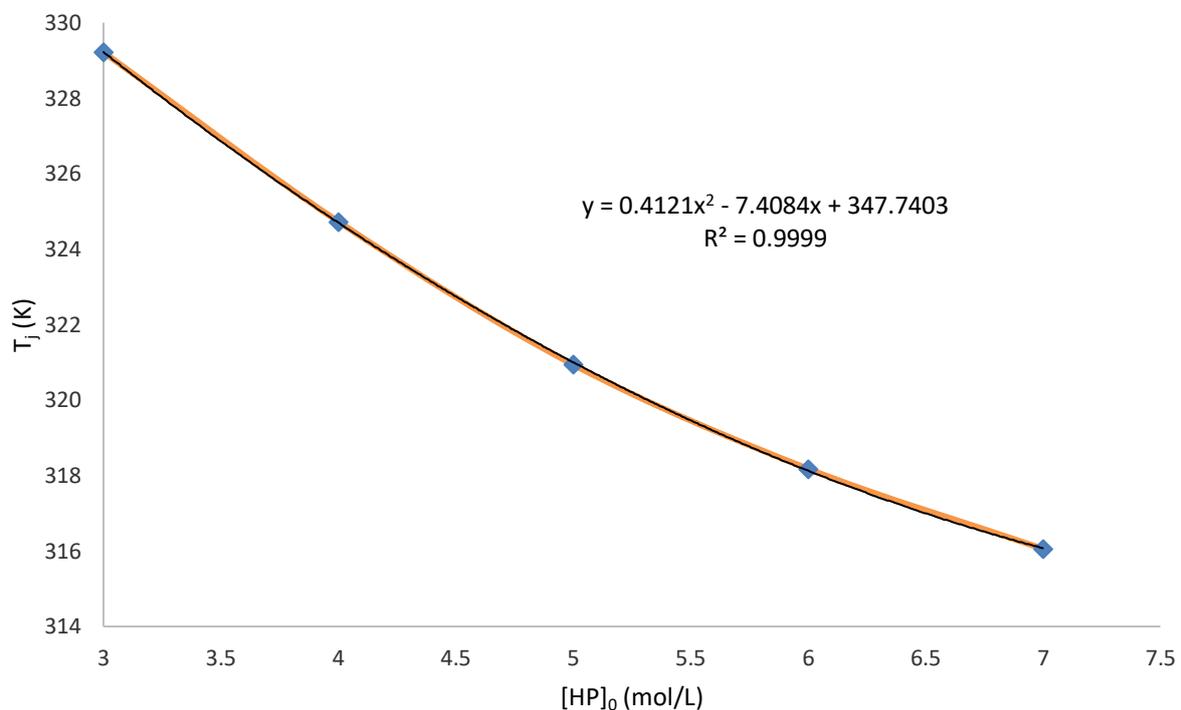


Figure 5. 1. Modèle paramétrique en fonction de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et la température du fluide caloporteur tel que $Tr_{max} \approx 343,15$ K ($70^{\circ}C$) avec, $Q=0,00015$, $t_{ajout}=2250$ s et $T_{ajout}=296,70$ K

A partir de la **Figure 5. 1**, on peut déduire qu'il existe une relation polynomiale entre T_j et $[HP]_0$. Ce modèle paramétrique permet, à partir d'une équation (Eq. 5.1), de prédire la température du fluide caloporteur nécessaire pour une concentration initiale en peroxyde d'hydrogène spécifique, pour attendre une Tr_{max} de 343,15 K.

$$T_j = a \cdot ([HP]_0)^2 + b \cdot ([HP]_0) + c \quad (5.1)$$

Où

$$a = 0,4107$$

$$b = -7,3941$$

$$c = 347,7214$$

Une étude de l'influences des autres entrées (Q , t_{ajout} , T_{ajout}) a été réalisée afin d'étudier leur impact sur ce modèle. Le **Tableau 5. 2** montre les différentes valeurs utilisées, les valeurs en rouge corresponds aux valeurs maximales et minimales.

Tableau 5. 2 Gamme des variations des entrées : Q , t_{ajout} et T_{ajout}

Courbe	Valeurs des entrées		
	Q (L/s)	t_{ajout} (s)	T_{ajout} (K)
Condition Optimale	$1,5 \times 10^{-4}$	2250	296,70
Q_Max	$2,0 \times 10^{-4}$	2250	296,70
Q_Min	$1,0 \times 10^{-4}$	2250	296,70
t_{ajout_Max}	$1,5 \times 10^{-4}$	3000	296,70
t_{ajout_Min}	$1,5 \times 10^{-4}$	1500	296,70
T_{ajout_Max}	$1,5 \times 10^{-4}$	2250	308,15
T_{ajout_Min}	$1,5 \times 10^{-4}$	2250	288,15

La procédure est la suivante : on fixe t_{ajout} et T_{ajout} aux valeurs établies dans le Tableau 5. 1, on fixe Q à sa valeur maximale et/ou minimal et on continue à faire varier T_j et $[HP]_0$ afin de trouver le modèle.

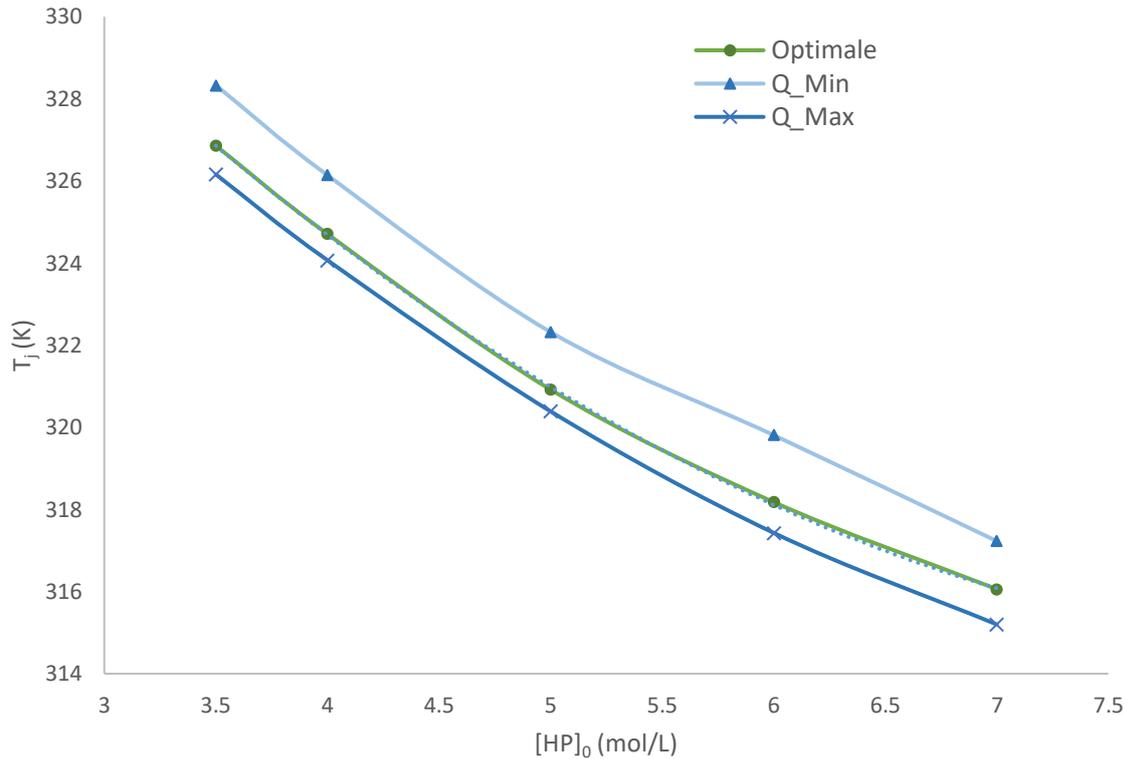


Figure 5. 2. Modèle paramétrique en fonction de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et la température du fluide caloporteur pour les valeurs minimal et maximal de Q , tel que $T_{r_{max}}=343,15$ K (70°C)

D'après la **Figure 5. 2**, on remarque tout d'abord qu'on obtient aussi des courbes polynomiales quand on utilise la valeur maximale ou minimale de Q , t_{ajout} et T_{ajout} .

De plus, nous pouvons voir que lorsque les paramètres Q changent, les courbes tracées sont différentes. Lorsque Q change les courbes s'éloignent de notre courbe optimale, de ce fait le débit aura un impact important. Cependant, la différence entre la valeur de T_j dans de conditions optimales et T_j avec Q_{max} et/ou Q_{min} , est de maximum 0,6%, donc on pourrait bien négliger cette influence.

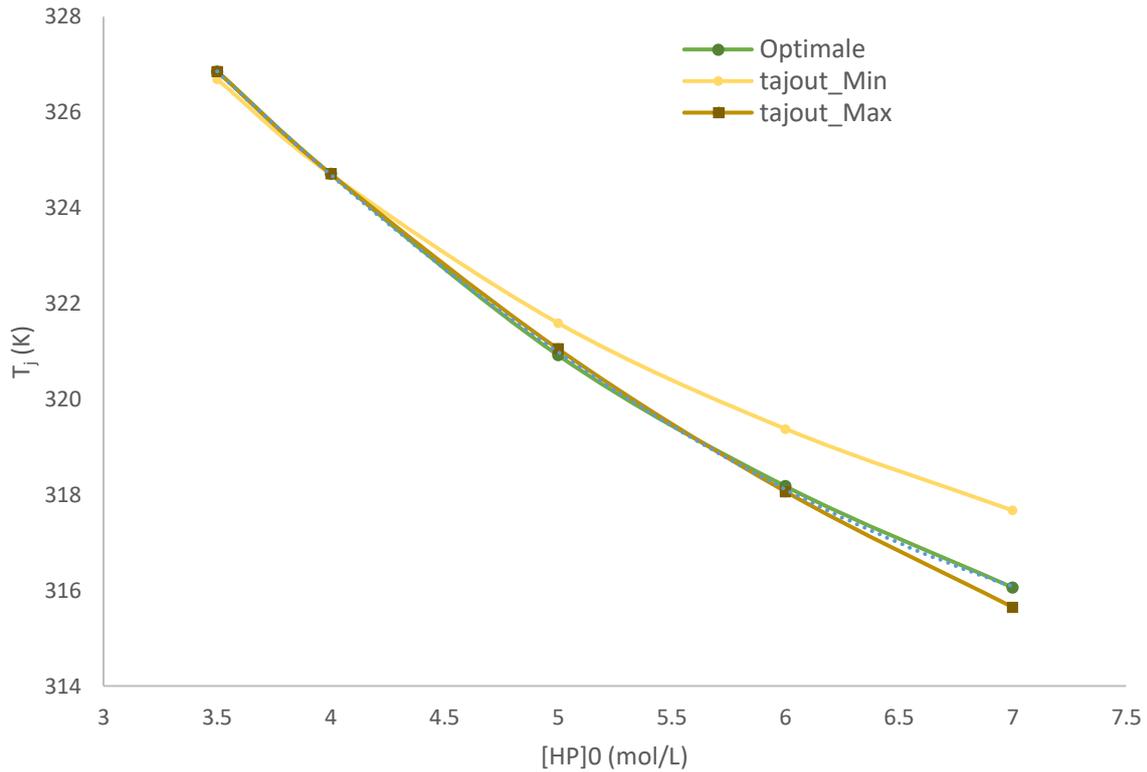


Figure 5. 3. Modèle paramétrique en fonction de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et la température du fluide caloporteur pour les valeurs minimal et maximal de t_{ajout} , tel que $T_{r_{max}}=343,15$ K (70°C)

D'après la Figure 5. 3, nous constatons une situation similaire lorsque le temps d'ajout (t_{ajout}) s'approche de sa valeur minimale ou maximale pour des concentrations supérieures à ≈ 4 mol/L et 6 mol/L, respectivement. De la même façon on pourrait le négliger parce que, la différence entre la valeur de T_j pour des conditions optimales et T_j avec $t_{ajout_{max}}$ et/ou $t_{ajout_{min}}$, représente que maximum 0,5% par rapport à nos conditions optimales.

Par contre, le paramètre T_{ajout} a très peu d'influence sur la température maximale atteinte (dans cet intervalle et conditions opératoires). Il est évident que lorsqu'on change sa valeur la courbe ne change pas beaucoup (Figure 5. 4), en fait, elle est presque superposée à la courbe de conditions optimale, avec une différence entre les valeurs de T_j de maximum 0,02%.

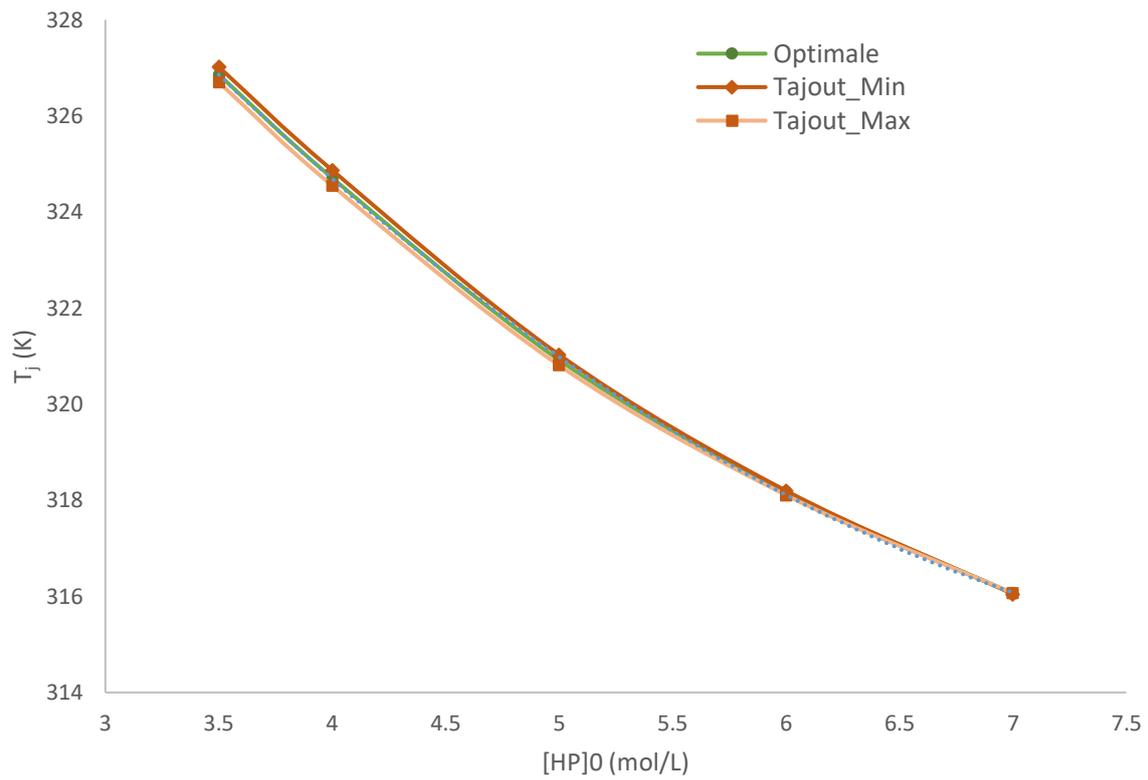


Figure 5. 4. Modèle paramétrique en fonction de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et la température du fluide caloporteur pour les valeurs minimal et maximal de T_{ajout} , tel que $T_{rmax}=343,15$ K (70°C)

5.2.2. Détermination des constantes du modèle paramétrique

Précédemment, nous avons trouvé une équation (5.1) rapportant la valeur de T_j en fonction de $[HP]_0$ tel que $T_{r_{max}}$ soit égal à 343,15 K (70°C), la question à se poser maintenant c'est ; Pourrions-nous utiliser cette équation pour des température maximales différentes de 343,15 K? , la réponse est non, cette équation a été construite de façon telle que la température maximale de la réaction soit toujours 343,15 K. Pour cette raison, dans la suite nous nous concentrons en trouver un modèle paramétrique générale qui nous permet de établir n'importe quelle température en respectant nos limites de sécurité.

D'abord, nous il faut trouver les valeurs des constantes qui forment le polynôme de l'équation 5.1, pour des températures maximales différentes de 343,15 K, spécifiquement dans l'intervalle des limites de sécurités (70°C - 85°C).

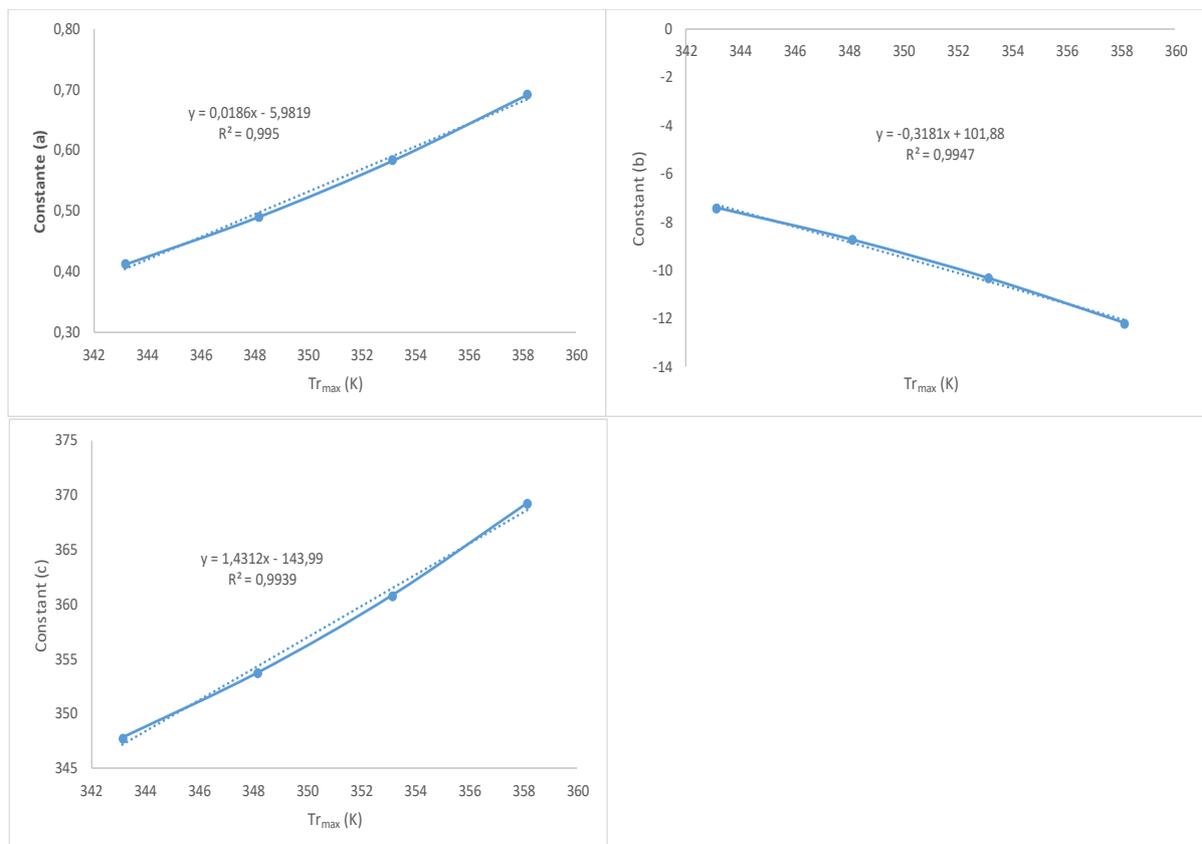


Figure 5. 5 Constantes a, b et c en fonction de la température maximale, pour $T_{r_{max}}=70$ °C, 75°C, 80°C et 85°C

Depuis la Figure 5. 5, nous avons trouvé qu’il existe une relation linéaire entre les différentes constantes et Tr_{max} . Les équations qui représentent ces relations prennent la forme suivante :

$$a = a_1 \cdot Tr_{max} + a_2 \quad (5.2)$$

$$b = b_1 \cdot Tr_{max} + b_2 \quad (5.3)$$

$$c = c_1 \cdot Tr_{max} + c_2 \quad (5.4)$$

Avec ces équations on pourrait soit déterminer les différentes valeurs des constantes pour avoir le modèle correspondant pour une Tr_{max} , soit déterminer directement la T_j . À partir d’Eq. 5.2-5.4, l’Eq. 5.1 peut bien se réécrire de la façon suivante :

$$T_j = [a_1 \cdot ([HP]_0)^2 + b_1 \cdot ([HP]_0) + c_1] \cdot Tr_{max} + a_2 \cdot ([HP]_0)^2 + b_2 \cdot ([HP]_0) + c_2 \quad (5.5)$$

Pour utiliser l’Eq. 5.5 il faut :

1. Etablir la Tr_{max} désirée
2. Choisir une ou plusieurs concentrations ($[HP]_0$)
3. Comme résultat on obtient la valeur de T_j correspondante

Les différentes valeurs de ces constantes se trouvent dans le **Tableau 5. 3**.

Tableau 5. 3 Valeurs des différentes constantes du modèle paramétrique de l’équation 5.5

Constantes	a_1	a_2	b_1	b_2	c_1	c_2
Valeur	0,0186	-5,9819	-0,3181	101,88	1,4315	-143,99

5.2.3. Contrôle du système réactionnel

A présent nous allons évaluer, par simulation, l'impact des erreurs sur les paramètres les plus influents ainsi que les possibilités de les corriger.

Tout d'abord on va tracer une courbe avec un fonctionnement que nous appellerons « normale » en prenant les valeurs nécessaires afin que la température maximale atteigne 348,15 K (75°C), (*Tableau 5. 4*).

Par la suite on modifiera les valeurs des paramètres d'entrée les plus influentes pour visualiser les impacts sur la température maximale de la réaction.

Tableau 5. 4 Conditions opératoires pour $T_{r_{max}}$ égal à 348,15 K

Notation	Définition	Unités	Valeurs
Q	Débit volumétrique	Q	0,00015
T_{ajout}	Temps d'ajout	T_{ajout}	2250
T_{ajout}	Température d'ajout	T_{ajout}	296,70
T_j	Température du fluide caloporteur	T_j	322,28
$[HP]_0$	Concentration initiale en peroxyde d'hydrogène	$[HP]_0$	5

5.2.3.1. Erreur sur la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène, $[HP]_0$

Nous savons que dans des fonctionnements normaux la température maximale ne dépassera pas 348,15 K. Cependant, si un opérateur introduit initialement 6,5 mol/L de peroxyde d'hydrogène au lieu de 5 mol/L, quelle serait la température maximale obtenue ?

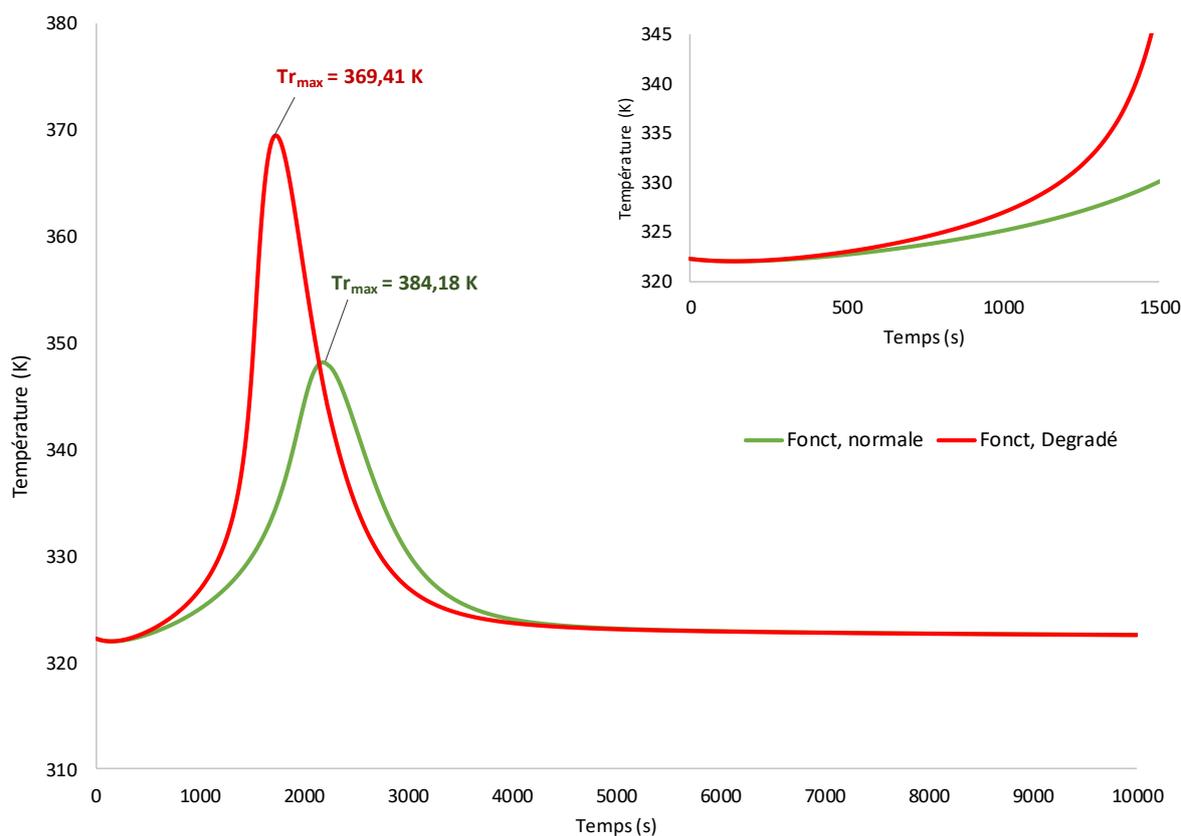


Figure 5. 6 Comparaison des profils de température entre : condition normal et dégradée (avec une erreur sur $[HP]_0$)

Depuis la Figure 5. 6 on remarque que si l’opérateur introduisait 6,5 mol/L de peroxyde d’hydrogène à la place de 5 mol/L on aurait une montée en température conséquente puisqu’elle atteindrait 369,41 K (96,26 °C) en dépassant nos limites de sécurité avec une augmentation de 28% de la température maximale, par rapport à nos conditions normales.

D’après l’équation 5.5, nous pouvons déterminer la température T_j qu’il faudrait appliquer pour atténuer l’erreur en $[HP]_0$ et qui pourrait nous permettre de corriger la température maximale afin de revenir aux conditions normales.

Le **Tableau 5. 5** montres les différentes conditions initiales dans le fonctionnement normale, dégradée (avec une erreur de $[HP]_0$) et pour les différents corrections appliques. Les températures en verte sont ceux obtenus à partir du modèle paramétrique (Eq. 5.6).

Tableau 5. 5 Conditions initiales dans des conditions normales, dégradées et corrigées, pour une erreur sur $[HP]_0$

Conditions Initiales	T_{ajout} (°C)	T_j (°C)	Q (L/sec)	t_{ajout} (s)	$[HP]_0$ (mol/L)
Fonct. Normale	23,55	49,13	0,00015	2250	5
Fonct. Dégradé	23,55	49,13	0,00015	2250	6,5
Correction à t=300s	23,55	44,46	0,00015	2250	6,5
Correction à t=600s	23,55	44,46	0,00015	2250	6,5

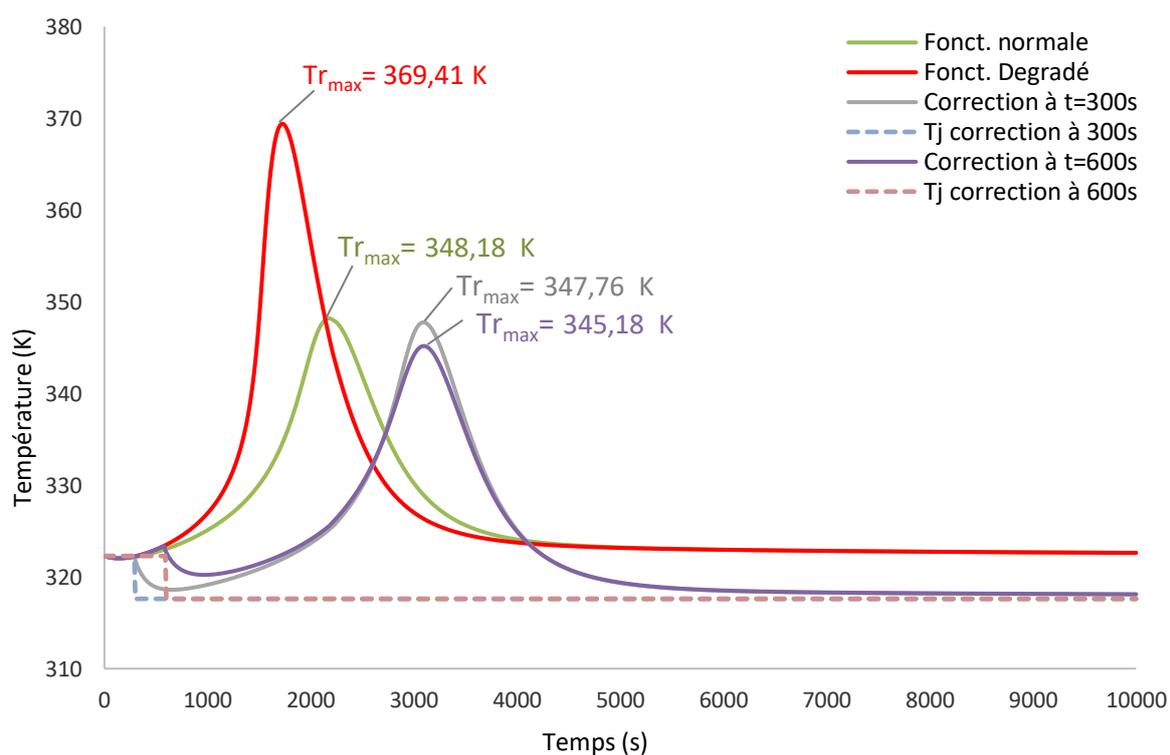


Figure 5. 7 Profils de températures pour des conditions normales, dégradées (avec erreur sur $[HP]_0$) et corrections

Les courbes de la Figure 5. 7 montrent que malgré 600s d'inaction, en modifiant la température du fluide caloporteur avec l'aide du modèle paramétrique, la température maximale peut revenir à des conditions normales. L'écart entre les températures maximales normales et ceux des corrections à 300s et 600s est de 0,12% et 0,86%, respectivement.

Cependant, le changement de la T_j est instantané et ne correspondant pas à la réalité. C'est pour cela qu'une pente de $10^\circ\text{C}/\text{minute}$ sera appliquée sur T_j .

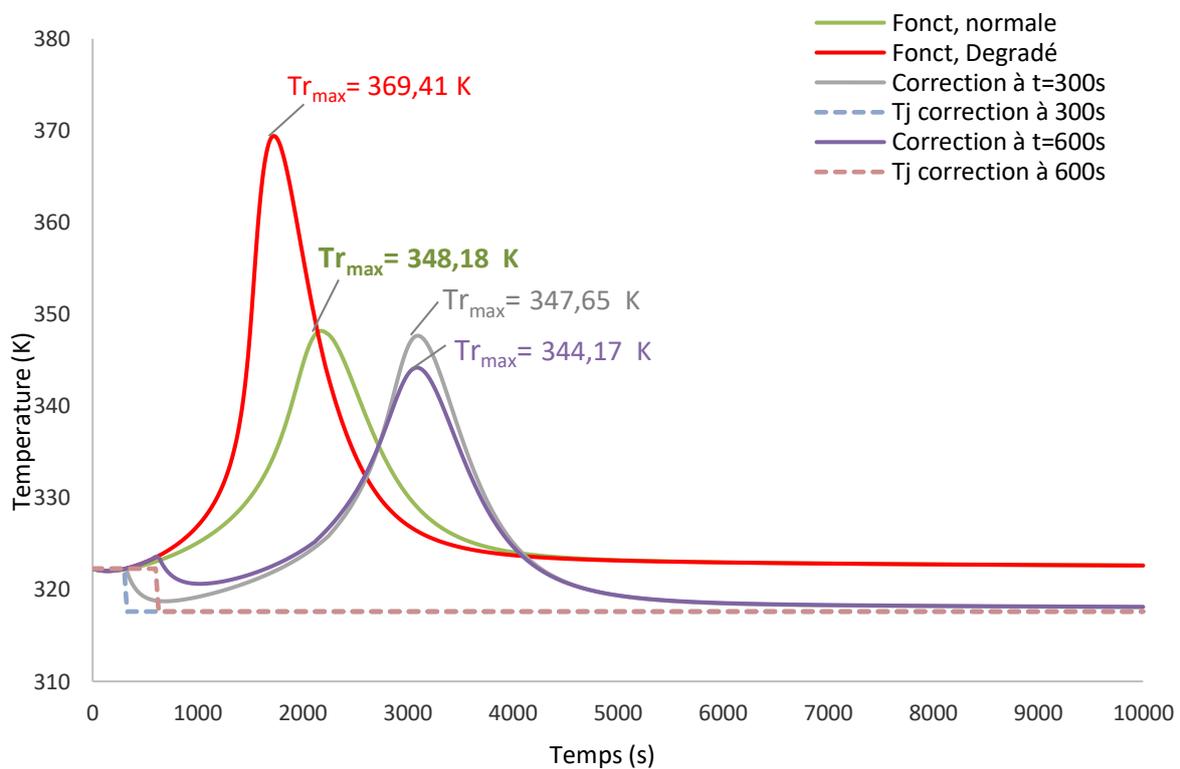


Figure 5. 8 Profils de températures pour des conditions normales, dégradées (avec erreur sur $[\text{HP}]_0$) et corrections, avec un changement de T_j de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Dans la Figure 5. 8, T_j change de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (voir Figure 5. 9). Ce changement de T_j corresponde à celui établie dans le réacteur calorimètre RC1 Mettler Toledo.

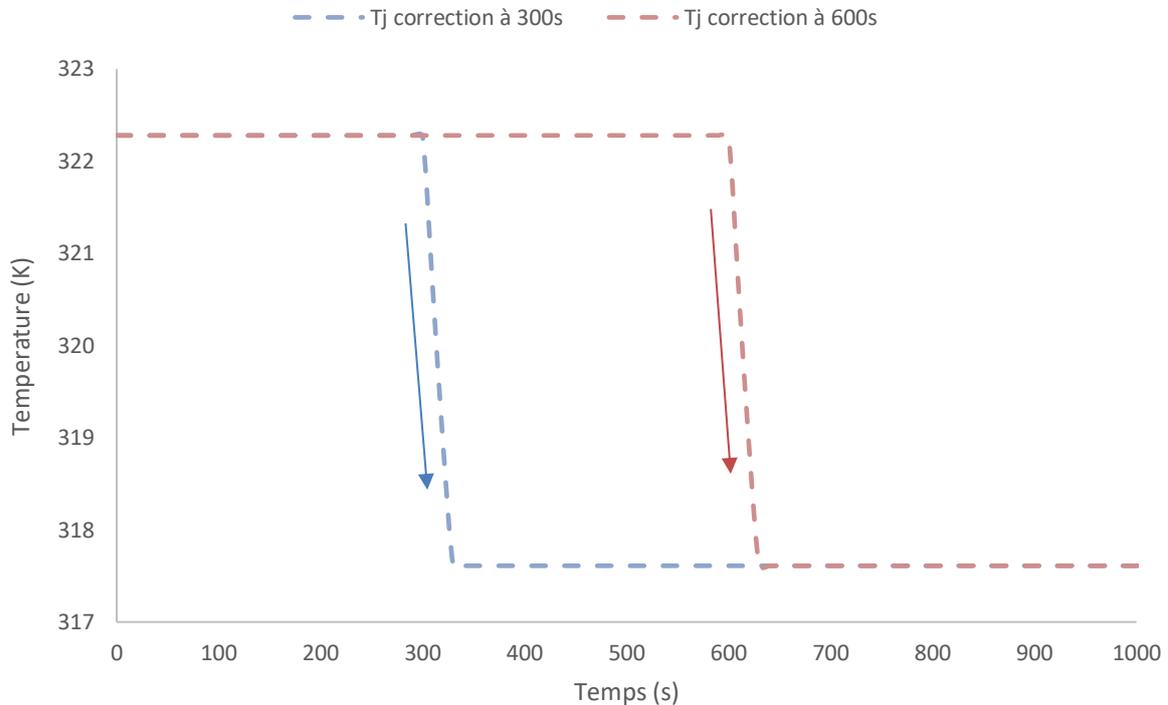


Figure 5. 9 Variation de T_j au moment des corrections appliquée

D'après la Figure 5. 8, nous constatons que malgré le fait que la température du fluide caloporteur change progressivement avec le temps et pas d'immédiat, nous arrivons à faire revenir la température maximale dans la gamme des limites de sécurités établies.

5.2.3.2. Erreur sur la température du fluide caloporteur, T_j

Comme précédemment, on étudie la dégradation de la température de la réaction et la $T_{r_{\max}}$, au moment qu'une erreur est introduite sur la valeur T_j . Donc, si au lieu de T_j égal à $49,13\text{ }^\circ\text{C}$ nous appliquons une température de 60°C on obtient une augmentation de la température maximale d'un peu après 39% par rapport à la condition normale (**Figure 5. 10**). Le **Tableau 5. 5** montre les différentes conditions initiales.

Tableau 5. 6 Conditions initiales dans des conditions normales, dégradées et corrigées, pour une erreur sur $[HP]_0$

Conditions Initiales	T_{ajout} (°C)	T_j (°C)	Q (L/sec)	t_{ajout} (s)	$[HP]_0$ (mol/L)
Fonct. Normale	23,55	49,13	0,00015	2250	5
Fonct. Dégradé	23,55	60	0,00015	2250	5
Correction à t=100s	23,55	49,13	0,00015	2250	5
Correction à t=200s	23,55	49,13	0,00015	2250	5

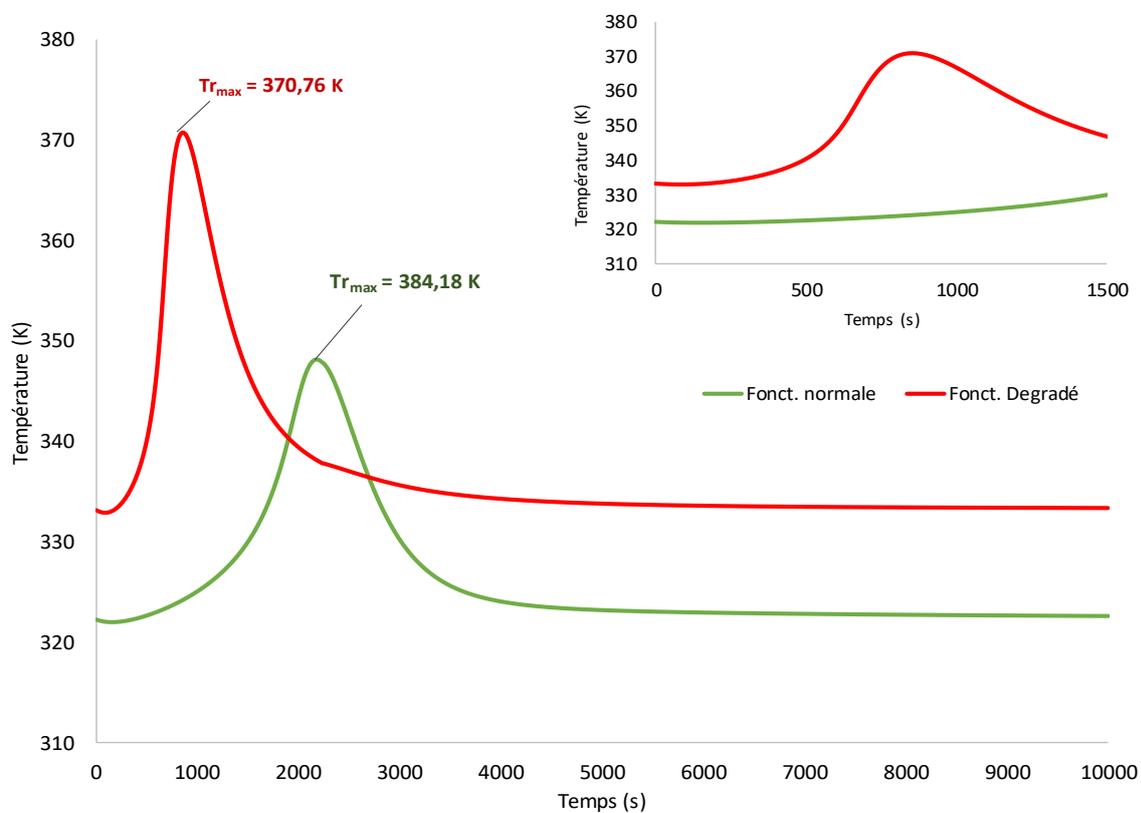


Figure 5. 10 Comparaison des profils de température entre : condition normal et dégradée (avec une erreur sur T_j)

Dans ce cas, ce n'est pas nécessaire d'utiliser l'équation 5.5, il faut juste modifier T_j à la valeur correspondante. Nous procédons à modifier la valeur de la température T_j qu'il faudrait appliquer pour corriger cette erreur.

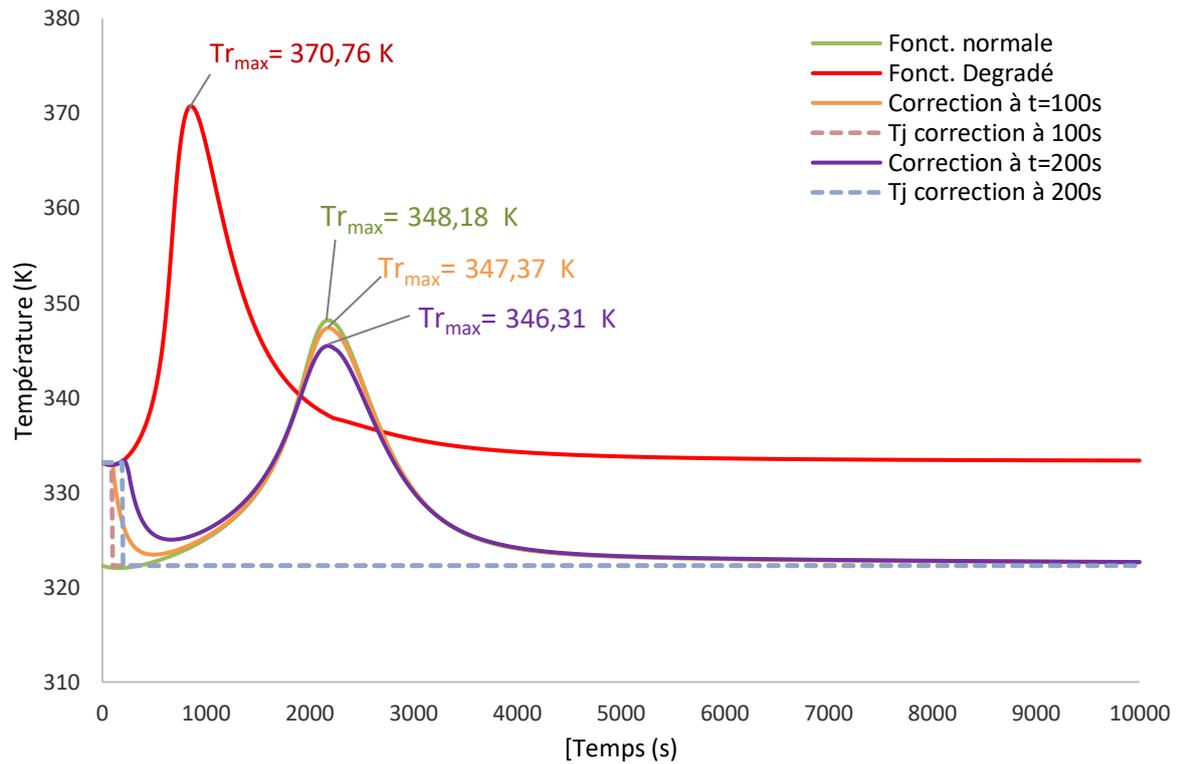


Figure 5. 11 Profils de températures pour des conditions normales, dégradées (avec erreur sur T_j) et corrections

La Figure 5. 11 nous montre qu'en introduisant une erreur sur T_j , nous pouvons revenir sur des conditions normales. Comme le changement de T_j est instantanée, nous refaisons la simulation avec T_j qui change de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

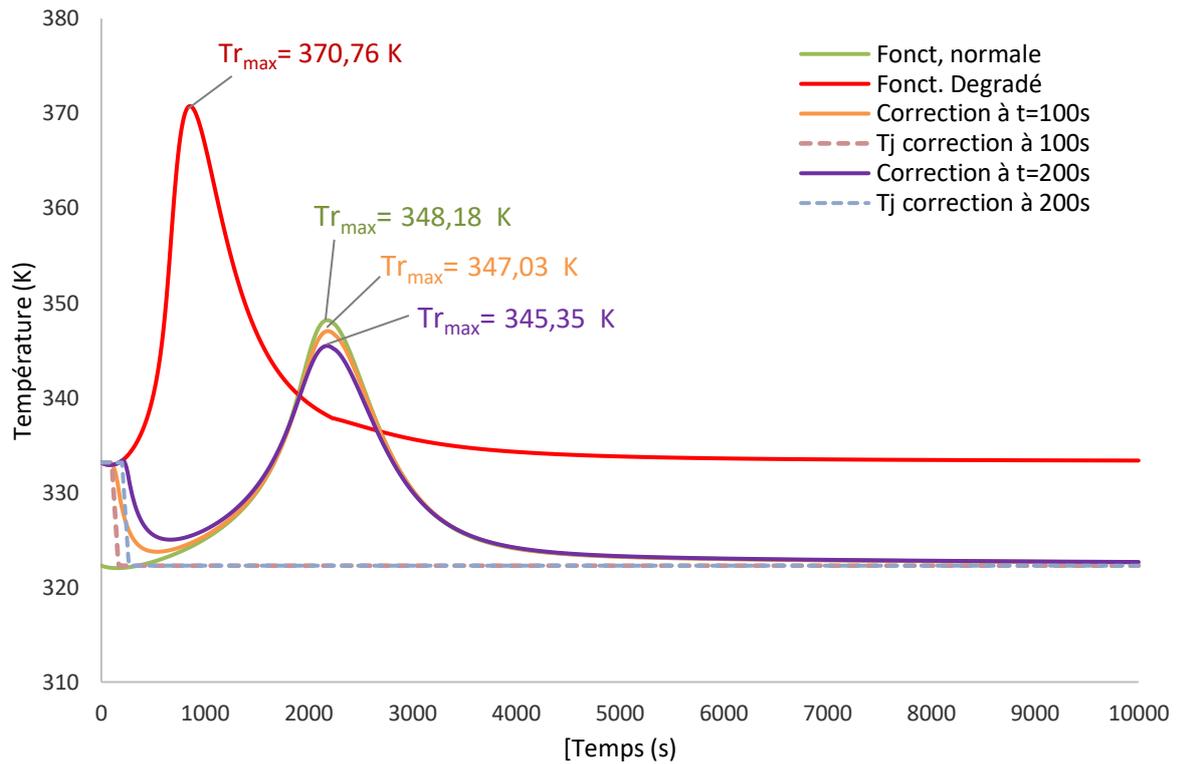


Figure 5. 12. Profils de températures pour des conditions normales, dégradées (avec erreur sur T_j) et corrections, avec un changement de T_j de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

D'après les Figure 5. 8 et Figure 5. 12, pour une erreur sur [HP] et sur T_j respectivement, nous remarquons qu'il y a juste une petite différence avec les profils de température quand T_j change instantanément. Cette-ci est due au fait que nous avons réalisé des corrections de ≈ 5 et 10 degrés pour des erreurs sur [HP] et sur T_j étant ces degrés inférieur et/ou égal au changement de la T_j utilisé. Cela fait que le temps pour atteindre la nouvelle valeur de T_j soit inférieur ou égal à 1 min, rendant ce changement de température presque instantané. Si nous utilisons un changement de T_j moins significative comme $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ou bien $3^\circ\text{C}/\text{min}$, ça va prendre beaucoup plus de temps pour arriver à la Tr_{max} est cette-ci sera plus éloignée du profil désiré.

Le Tableau 5. 7 montre les valeurs de température maximales pour différents changements de T_j .

Tableau 5. 7. Valeurs de Tr_{max} pour différents changement de T_j

Conditions de T_j	Tr_{max} (K)			
	3°C/min	5°C/min	10°C/min	Instantané
Correction à t=100s	345,88	346,60	347,03	347,37
Correction à t=200s	343,37	344,59	345,35	346,31

5.2.3.3. Erreur sur $[HP]_0$ et T_j

Précédemment, nous avons réalisé un de contrôle de la température de la réaction au moment qu'un opérateur introduit une erreur sur la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène ($[HP]_0$) et dans le cas où l'erreur est introduit sur la valeur de la température du fluide caloporteur (T_j) mais, qui se passerait-il au moment de la correction si leurs erreurs se produisent au même temps ?....., Le Tableau 5. 8 montre les conditions opératoires initiales et des corrections à appliquer dans cette situation.

Tableau 5. 8 Conditions initiales dans des conditions normales, dégradées et corrigées, pour une erreur sur $[HP]_0$ et T_j

Conditions Initiales	T_{ajout} (°C)	T_j (°C)	Q (L/sec)	t_{ajout} (s)	$[HP]_0$ (mol/L)
Fonct. Normale	23,55	49,13	0,00015	2250	5
Fonct. Dégradé	23,55	60	0,00015	2250	6,5
Correction à t=100s	23,55	44,46	0,00015	2250	6,5
Correction à t=200s	23,55	44,46	0,00015	2250	6,5

A ce moment, nous avons introduit une erreur de 22% sur T_j et de 30% sur $[HP]_0$, qui sera reflété sur la température de la réaction en provoquant, une augmentation de la température maximale d'environ 64% par rapport au fonctionnement normale, Figure 5. 13.

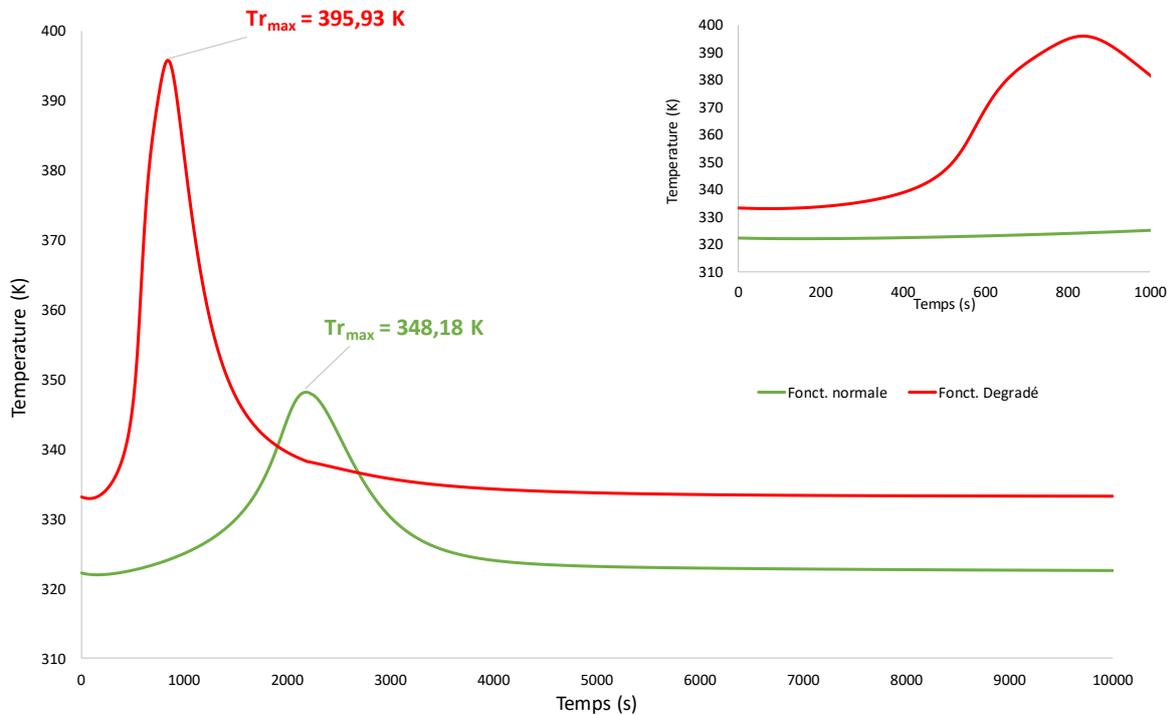


Figure 5. 13 Comparaison des profils de température entre : condition normal et dégradée (avec une erreur sur $[HP]_0$ et T_j)

Malgré le fait que l'erreur se produit sur les deux paramètres, nous appliquons la correction uniquement sur T_j , en s'appuyant dans l'équation 5.5 pour trouver la valeur correspondante a la concentration de peroxyde d'hydrogène introduit. Pour être plus réalistes, nous utiliserons une variation de T_j de 10 °C/min au moment de la correction.

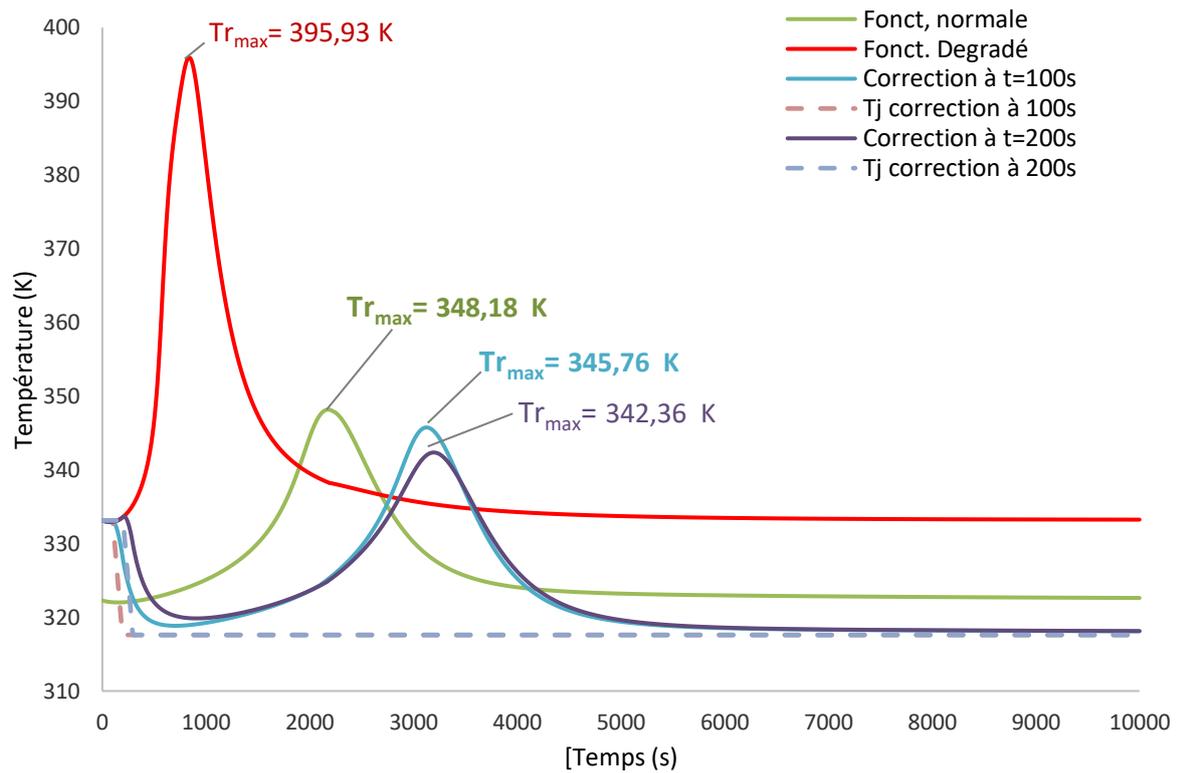


Figure 5. 14 Profils de températures pour des conditions normales, dégradées (avec erreur sur $[HP]_0$ et T_j) et corrections, avec un changement de T_j de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

D'après la Figure 5. 14, nous pouvons bien remarquer que nous arrivons à faire revenir la Tr_{\max} dans de conditions normales malgré l'erreur introduit les deux paramètres d'entrée les plus influents.

5.3. Conclusions

La méthode d'analyse de sensibilité globale de Sobol' nous a permis de construire un modèle paramétrique en fonction des entrées les plus influentes.

Par simulation, l'effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène et de la température du fluide caloporteur au moment dans lequel se produit une erreur sur ces valeurs, a été prouvé.

Puis, nous avons trouvé qu'il existe une relation polynomiale entre eux. Cette relation (modèle paramétrique) permet de connaître la valeur « idéale » de T_j (ou bien $[HP]_0$) pour une valeur spécifique de $[HP]_0$ (ou T_j) afin d'avoir une température maximale de la réaction désirée.

A partir de ce modèle, nous avons pu simuler des corrections de la température maximale de la réaction, après avoir introduit une erreur sur les entrées les plus importantes, en contrôlant la température du fluide caloporteur.

Références

- [1] J. L. Zheng, J. Wärnä, T. Salmi, F. Burel, B. Taouk, S. Leveneur, *AIChE J.* **2016**, *62*, 726.
- [2] J. P. Burelbach, **2000**, 6.
- [3] S. Leveneur, M. Pinchard, A. Rimbault, M. Safdari Shadloo, T. Meyer, *Thermochim. Acta* **2018**, *666*, 10.
- [4] S. Leveneur, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 543.

CONCLUSION GENERALE

Les processus chimiques sont généralement sujets à des erreurs lors de la mise en place des conditions de fonctionnement, ce qui peut même entraîner une perte de contrôle de la température. Dans ces cas, une évaluation de risque thermique du procédé est nécessaire, et qui se fait généralement en condition adiabatique. Cette étude permettra d'identifier les paramètres de risque thermique du système chimique. Néanmoins, cette évaluation ne déterminera pas quels sont les paramètres de fonctionnement les plus critiques et auxquels les paramètres de risque thermique sont plus susceptibles. L'analyse de sensibilité pourrait être un outil novateur lors de l'évaluation des risques thermiques des modèles de systèmes chimiques.

Cette thèse avait pour but d'utiliser l'analyse de sensibilité globale pour déterminer quels sont les paramètres de fonctionnement les plus influents sur les paramètres du risque thermique. Parmi les différentes méthodes d'analyse de sensibilité globale, la méthode de Sobol' a été choisie grâce à sa capacité de quantifier les influences de entrées du modèle chimique et ces interactions.

Deux cas d'étude ont été proposés pour appliquer la méthode de Sobol'. Le premier cas s'agit d'un système homogène simple d'une seule réaction, l'hydrolyse de l'anhydride acétique (Chapitre II et III) et le deuxième d'un système diphasique comportant plusieurs réactions, l'époxidation de l'huile de coton (Chapitre IV).

Différentes entrées du modèle ont été choisi pour chaque système réactionnel. Les sorties du modèle correspondent aux suivants paramètres du risque thermique : La température maximale de réaction ($T_{r_{max}}$), l'élévation de la température (ΔT) et le temps pour atteindre la température maximale de réaction ($t_{T_{max}}$)

Dans le cas d'étude de l'hydrolyse de l'anhydride acétique, nous nous sommes appuyés sur la calorimétrie pour développer un modèle cinétique avancé. Le temps d'ajout (t_{ajout}), la température d'ajout (T_{ajout}), la température du fluide caloporteur (T_j), le volume initial d'eau (V_{eau0}) et le volume total ajouté de l'anhydride acétique ($V_{AA.ajouté}$) ont été choisis comme entrée du modèle afin d'évaluer leur influence sur les paramètres du risque thermique.

La méthode de Sobol' nous a permis d'obtenir les indices de sensibilité de Sobol' qui quantifient la contribution unitaire, interactionnelle et totale de chaque entrée du modèle à la variance des paramètres de risque thermique.

La température du fluide caloporteur et le volume total ajouté de l'anhydride acétique ont été déterminés comme les entrées les plus influentes sur la température maximale de réaction (T_{rmax}) et l'élévation de la température (ΔT). Dans le cas du temps pour atteindre la température maximale de réaction (t_{Trmax}), la température du fluide caloporteur est l'entrée la plus influente.

De la même façon, la méthode de Sobol' a été appliquée au système diphasique comportant plusieurs réactions, l'époxidation de l'huile de coton. Pour ce système le débit d'ajout (Q), le temps d'ajout (t_{ajout}), la température d'ajout (T_{ajout}), la température du fluide caloporteur (T_j) et la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène $[HP]_0$ ont été étudiés comme entrées du modèle, résultant T_j et $[HP]_0$ comme les entrées les plus importantes sur la variation de T_{rmax} et ΔT . Les indices nous ont aussi aidé à identifier que la variance de t_{Trmax} est totalement attribuée à la température du fluide caloporteur, dans le domaine de variation étudié.

En s'appuyant sur la simulation, on a aussi pu trouver la relation existante entre T_j et $[HP]_0$. Dans un premier temps, cette réaction a été trouvée pour une température maximale de réaction de 343,15 K (70°C) puis, pour une gamme des températures maximales de 70°C à 85°C. En conséquence, nous savons que la relation entre ces deux entrées est définie par une équation polynomiale du second degré.

Cette équation (modèle paramétrique) permet de connaître la température du fluide caloporteur correspondant à un système réactionnel de concentration initiale en peroxyde d'hydrogène spécifique, pour atteindre une Tr_{max} désirée, dans la gamme établie.

Nous avons pu simuler des erreurs sur les entrées les plus influentes (T_j et $[HP]_0$) sur la température maximale de la réaction et faire revenir ce profil de température dégradée à sa condition normale, grâce au modèle paramétrique développé.

En conclusion, dans les deux cas d'étude, la méthode de Sobol' nous a permis d'identifier les entrées du modèle les plus influentes sur les paramètres du risque thermique. Elle nous a permis au même temps de développer un système de contrôle pour l'époxidation de l'huile de coton à partir du modèle paramétrique développé.

L'analyse de sensibilité globale a montré qu'elle peut être effectuée afin de soutenir le processus de prise de décision dans des situations de risques. Si l'influence et/ou la sensibilité d'un paramètre de fonctionnement sont connues, un meilleur choix peut être fait sur la valeur du paramètre particulier. En montrant quel paramètre de fonctionnement (entrée) influence la sortie et dans quelle mesure cela se produit, le processus de contrôle est rendu plus efficace.

PERSPECTIVES

Concernant le cas d'étude de l'hydrolyse de l'anhydride acétique, les relations entre les entrées les plus influentes doivent être définies. Une étude de comment ces relations peuvent être utilisées pour corriger la température du milieu réactionnel, dans des situations où des erreurs dans des paramètres de fonctionnement ont lieu, pourrait être effectuée.

Les perspectives suivantes sont proposées :

- Développement du modèle paramétrique en fonction de entrées les plus influents
- Développement du système de contrôle à partir de ce modèle paramétrique
- Validation expérimentale du système de contrôle

Concernant l'époxidation de l'huile de coton, une validation expérimentale du système de contrôle est suggérée.

Pour les deux cas d'étude, une étude approfondie du système de contrôle est recommandée. L'ingénierie des systèmes de contrôle est une discipline professionnelle de l'ingénierie qui traite de l'application de la théorie du contrôle automatique pour concevoir des systèmes avec les comportements souhaités dans les environnements de contrôle.

Pour faciliter l'étude du système, il doit être représenté par des blocs avec une fonction de transfert spécifique. Cela permet de contourner le contenu du bloc et d'être traité en fonction de son comportement dans le système. Le modèle paramétrique développé doit être pris en compte. Après avoir défini la fonction de transfert, l'étude du comportement du système lors des erreurs dans les entrées du modèle les plus influentes doivent être réalisées, ceci nous permettra de faire une comparaison avec l'étude de contrôle réalisée dans cette thèse.

Avec cette représentation et/ou étude de notre système, nous pourrions en même temps étudier les perturbations existantes. Les perturbations sont des entrées qui ne peuvent pas être contrôlées par un opérateur ou un système de contrôle. Ensuite, nous pouvons également étudier le temps mort, celui-ci est le temps qu'il faut à un processus pour commencer à changer après une perturbation dans le système. Cette étude nous permettra de savoir le temps disponible pour corriger notre système.

Pour cette étude, l'utilisation de MATLAB® et Simulink® est recommandée, ils aident à accélérer le processus de conception et modélisation des systèmes de contrôle.

ANNEXES

Dans la prochaine section, nous donnons une présentation générale de la base mathématique des analyses de sensibilité globale base sur la variance : méthode de Sobol' (Saltelli et al.^[1] , Sobol'^[2,3]). Puis on introduit la méthode d'échantillonnage utilisé pour calculer les indices de sensibilité ainsi les étapes de calculs des indices de sensibilité de Sobol'. Des données cinétiques concernant la réaction d'époxidation de l'huile de coton sont présentées.

A.1. ASG-BV : Méthode de Sobol'	144
A.1.1. ANOVA	144
A.1.2. Indices de Sobol'	146
A.2. Méthodes d'échantillonnage	147
A.3. Calcul des indices de Sobol'	149
A.4. Données cinétiques de l'époxidation de l'huile de coton	151
A.4.1. Equations des Vitesse des réactions	151
A.4.1. Paramètres cinétiques	153
Références	154

A.1. ASG-BV : Méthode de Sobol'

A.1.1. ANOVA

Le modèle représentant un système physique peut être défini comme la relation continue entre les entrées de modèle et de sortie qui déterminent le système. Le modèle peut être décrit en utilisant des définitions et des langages mathématiques.

En termes mathématiques, un modèle f est un système par lequel une sortie Y est déterminée à partir d'un vecteur des facteurs d'entrées x , c'est-à-dire :

$$Y = f(x) \quad (A.1)$$

Où

$Y = f(x)$ est carré intégrable à x et $x = (x_1, x_2, \dots, x_k)$ un vecteur d'entrée à k -dimensions

Sobol a considéré une décomposition d' $Y = f(x)$ en termes de dimensions croissantes^[2],

$$f(x) = f_0 + \sum_i f_i(x_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n f_{ij}(x_i, x_j) + \dots + f_{12, \dots, k}(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (A.2)$$

Cette Eq. (A.2) est appelée décomposition de « *High-dimensional model representations* (HDMR) », ce qui est la raison d'être de l'ASG basée sur la variance.

Où

$$f_0 = E(Y) \quad (A.3)$$

$$f_i(x_i) = E(Y|x_i) - E(Y) \quad (A.4)$$

$$f_{ij}(x_i, x_j) = E(Y|x_i, x_j) - f_i - f_j - f_0 \quad (A.5)$$

$E(\bullet)$ est l'opérateur d'espérance. Pour les facteurs d'entrée non corrélés, tous les composants des fonctions sont mutuellement orthogonaux.

En appliquant cette orthogonalité, élevant au carré et intégrant l'Eq. (A.5), la variance V de $f(x)$ peut s'exprimer comme

$$V(Y) = \sum_{i=1}^k V_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k V_{ij} + \dots + V_{1,2,\dots,k} \quad (A.6)$$

Où

$V(\bullet)$ est l'opérateur de variance et $V_i, V_j, \dots, V_{1,2,3,\dots,k}$, les variances partiales, sont définis comme

$V_i = V[f_i(x_i)] = V[E(Y|x_i)]$, principale contribution à la variance.

$V_{ij} = V[f_{ij}(x_i, x_j)] = V[E(Y|x_i, x_j)] - V_i - V_j$, contribution des interactions à la variance.

La contribution totale de la variance (V_i^T) à la variation de la sortie due au facteur x_i est sa principale contribution à la variance plus toutes les contributions d'ordre supérieur des interactions à la variance liées à x_i , c'est-à-dire, si on prend comme exemple un modèle à trois facteurs, la contribution de la variance totale de x_1 est

$$V_i^T = V_1 + V_{12} + V_{13} + V_{123} \quad (A.7)$$

A.1.2. Indices de Sobol'

Les indices de sensibilité de Sobol' mesurent l'effet de la variation des entrées du modèle sur les sorties du modèle.

La décomposition des indices est obtenue en divisant l'Eq. A.7 par $V(Y)$.

$$1 = \sum_i S_i + \sum_i \sum_{j>i} S_{ij} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{l>j} S_{ijl} \dots + S_{1,2,3,\dots,k} \quad (A.8)$$

Avec

$$S_i^{TOT} = \sum_i \sum_{j>i} S_{ij} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{l>j} S_{ijl} \dots + S_{1,2,3,\dots,k} \quad (A.9)$$

Où,

- S_i et S_i^{TOT} sont les indices de sensibilité de premier ordre et d'ordre total, respectivement.
- S_{ij} et S_{ijl} sont les indices de sensibilité du deuxième et du troisième ordre, respectivement.

S_i et S_i^{TOT} peuvent être définis comme :

$$S_i = \frac{V(E(Y|x_i))}{V(Y)} = \frac{V_i}{V(Y)} \quad (A.10)$$

$$S_i^{TOT} = \frac{E(V(y|x_{-i}))}{V(Y)} = \frac{V_i^{TOT}}{V(Y)} \quad (A.11)$$

Les indices d'interaction (S_{ij} , S_{ijl} ... $S_{1,2,3,\dots,k}$) peuvent être définies en fonction des indices de premier ordre et d'ordre totale (Eq. A.12).

$$S_i^{int} = S_{ij} + S_{ijl} + \dots + S_{1,2,3,\dots,k} = S_i^{TOT} - S_i \quad (A.12)$$

A.2. Méthodes d'échantillonnage

L'approche utilisée lors de la réalisation d'une analyse de sensibilité est très dépendante du problème à résoudre. Des solutions analytiques peuvent être accessibles pour les cas plus simples mais dans les très grands modèles, les approches d'émulation sont souvent la seule option. Cependant les méthodes basées sur la variance, comme la méthode de Sobol', préfèrent les approches Monte Carlo (MC) et Quasi-Monte Carlo (QMC) car elles font le moins d'hypothèses sur le modèle et peuvent estimer les indices de sensibilité, lorsque le coût de calcul le permet.

Quoi qu'il en soit, la première préoccupation lors de la mise en œuvre d'une telle analyse (Q) MC est de choisir la stratégie d'échantillonnage, qui pourrait être soit un échantillonnage aléatoire simple ou quasi-aléatoire (faible discrédance).

Les échantillonnages d'aléatoire simple peuvent être mis en œuvre par divers générateurs de nombres aléatoires disponibles, tandis que les quasi-aléatoires peuvent être réalisés par des suites de Sobol'^[4], Halton^[5], Faure^[6] ou Niederreiter^[7], pour ne citer que quelques exemples.

L'objectif de ces méthodes quasi-Monte Carlo est qu'elles assurent une couverture uniforme. Elles ont normalement un ordre de convergence plus rapide. C'est pour cela qu'on se concentre sur cette stratégie d'échantillonnage.

Tarantola *et al.*^[8] a comparé les propriétés de convergence de deux plans d'échantillonnage quasi-aléatoires différents – les suites de Sobol' et l'échantillonnage par Supercube latin (LSS) dans l'analyse de sensibilité globale basée sur la variance. Les résultats ont favorisé l'échantillonnage de Sobol' sur LSS. En fournissant une bonne approche d'échantillonnage à usage général.

Toutefois, les suites de Sobol' sont couramment utilisées et ont trois caractéristiques principales^[9]:

- Meilleure uniformité de la distribution générée si $N \rightarrow \infty$
- Bonne distribution pour les petits ensembles initiaux
- Un algorithme très rapide

Caractéristique qui nous encourage à choisir les suites de Sobol' comme méthode d'échantillonnage pour le calcul des indices de Sobol'.

A.3. Calcul des indices de Sobol'

Différents auteurs se sont déjà intéressés sur comment calculer les indices de sensibilité^[10-13].

Dans ce travail, la méthodologie de Saltelli et al.^[14] a été utilisée pour calculer les indices, tels que définis par les équations A.13 - A.15.

$$V(y) = \left(\frac{1}{N}\right) \sum_{j=1}^N f(\mathbf{A})_j^2 - f_0^2 \quad (A.13)$$

$$V(E(y|x_i)) = \left(\frac{1}{N}\right) \sum_{j=1}^N f(\mathbf{B})_j (f(\mathbf{A}_B^{(i)})_j - f(\mathbf{A})_j)^2 \quad i = 1 \dots k \quad (A.14)$$

$$E(V(y|x_{-i})) = \left(\frac{1}{2N}\right) \sum_{j=1}^N (f(\mathbf{A})_j - f(\mathbf{A}_B^{(i)})_j)^2 \quad i = 1 \dots k \quad (A.15)$$

Où

- N est le nombre de simulations ;
- A, B et A_B sont des matrices de N-valeurs quasi-aléatoires pour les k entrées de modèle
- f(A), f(B) et f(A_B), sont des vecteurs de N-valeurs de modèle de sorties obtenues lorsque les entrées du modèle sont évalués dans matrices A, B et A_B, respectivement.

Les principales étapes pour le calcul des indices de Sobol' sont décrites dans le tableau suivant (*Tableau A. 1*).

Tableau A. 1 Étapes de calcul des indices de sensibilité de Sobol'

Étape	Calculs
1.	Générer deux ensembles des entrées du modèle quasi-aléatoires à partir des suites de Sobol', matrice A et B <ul style="list-style-type: none"> - Dimension des matrices : $N \times k$ - N, Taille de l'échantillon - k, Nombre d'entrées du modèle
2.	Définir une nouvelle matrice $C_i = A_B^{(i)} = (N, k)$ <ul style="list-style-type: none"> - Matrice formée par la ième colonne de la matrice B et toutes les autres $k-1$ colonnes proviennent de la matrice A
3.	Calcul de la sortie du modèle, pour toutes les valeurs des entrées dans les matrices d'échantillons des étapes 1 et 2 <ul style="list-style-type: none"> - Trois vecteurs ($N \times 1$) de la sortie du model sont obtenue, $Y_a = f(A)$, $Y_b = f(B)$ et $Y_{C_i} = f(A_B^{(i)})$
4.	Calcul de la variance et des variances conditionnelles pour la sortie du modèle
5.	Calcul des indices de sensibilité de Sobol'

La valeur des indices (S_i , S_i^{int} et S_i^{TOT}) représente le pourcentage de variation de la sortie du due à l'entrée x_i .

A.4. Données cinétiques de l'époxidation de l'huile de coton

Dans cette section nous introduisons les données cinétiques pour les différentes étapes de la réaction d'époxidation d'huile de coton, pour le modèle cinétique développé par Zheng *et al.* [15].

A.4.1. Equations des Vitesse des réactions

→ *Per hydrolyse de l'acide formique*

$$r_{perh} = k_{perh} \cdot \sqrt{K_{DFA}^C \frac{[FA]_{aq}}{[W]_{aq}}} \left([FA]_{aq} \cdot [HP]_{aq} - \frac{1}{K^C} [PFA]_{aq} \cdot [W]_{aq} \right) \quad (A. 16)$$

→ *Décomposition de l'acide performique*

$$r_{decomp,1} = k_{decomp,1} \cdot [PFA]_{aq} \quad (A. 17)$$

$$r_{decomp,2} = k_{decomp,2} \cdot [PFA]_{aq} \quad (A. 18)$$

→ *Epoxidation*

$$r_{Epoxidation,1} = k'_{Epoxidation,1} \cdot [PFA]_{aq} \cdot [C18:1]_{org} \quad (A. 19)$$

$$r_{Epoxidation,2} = k'_{Epoxidation,2} \cdot [PFA]_{aq} \cdot [C18:2]_{org} \quad (A. 20)$$

$$r_{Epoxidation,3} = k'_{Epoxidation,3} \cdot [PFA]_{aq} \cdot [Int]_{org} \quad (A. 21)$$

→ *Ouverture du cycle*

$$r_{ROW} = k'_{ROW} \cdot [Epo]_{org} \cdot \sqrt{K_{DFA}^C \cdot [FA]_{aq} \cdot [W]_{aq}} \quad (A. 22)$$

$$r_{ROFA} = k'_{ROFA} \cdot \sqrt{\frac{K_{DFA}^C \cdot [FA]_{aq}}{[W]_{aq}}} \cdot [Epo]_{org} \cdot [FA]_{aq} \quad (A. 23)$$

$$r_{ROPFA} = k'_{ROPFA} \cdot \sqrt{\frac{K_{DFA}^C \cdot [FA]_{aq}}{[W]_{aq}}} \cdot [Epo]_{org} \cdot [PFA]_{aq} \quad (A. 24)$$

Où

- *aq* et *org* font référence aux phases aqueuses et organique, respectivement,
- FA, PFA et W représentent les composés suivants : Acide formique, acide performique et l'eau, respectivement,
- Epo, decomp. Perh, RO, ROFA et ROPFA représentent les réactions suivantes : époxydation, décomposition, per-hydrolyse, ouverture du cycle, ouverture du cycle par l'acide formique, ouverture du cycle par l'acide performique et ouverture du cycle par l'eau, respectivement,
- $[i]$ est la concentration du composé i ,
- K_{DFA} est la constante de dissociation de l'acide formique.

A.4.1. Paramètres cinétiques

Tableau A. 2 Données estimées à T : 66,858 °C pour la per hydrolyse de l'acide formique

Paramètre	Unité	Valeur estimé
k_{perh}	(L/mol.s)	0,15
$E_{a,\text{perh}}$	(J/mol)	150 000
$k_{\text{decomp},1}$	(s ⁻¹)	0,001
$E_{a,\text{decomp},1}$	(J/mol)	20 000
$k_{\text{decomp},2}$	(s ⁻¹)	0,0009
$E_{a,\text{decomp},2}$	(J/mol)	20 200
$\Delta H_{R,\text{perh}}$	(J/mol)	25 580
$\Delta H_{R,\text{decomp},1}$	(J/mol)	2 359 000
$\Delta H_{R,\text{decomp},2}$	(J/mol)	2 163 000

Tableau A. 3 Paramètres cinétiques et constantes thermodynamiques pour l'époxidation à T : 66,858 °C

Paramètre	Unité	Valeur estimé
$k_{\text{Epoxidation},1}$	(L/mol.s)	0,00576
$E_{a,\text{Epoxidation},1}$	(J/mol)	61 600
$k_{\text{Epoxidation},2}$	(L/mol.s)	0,00437
$E_{a,\text{Epoxidation},2}$	(J/mol)	15 000
$k_{\text{Epoxidation},3}$	(L/mol.s)	0,004
$E_{a,\text{Epoxidation},3}$	(J/mol)	15 000
k_{ROPFA}	(L/mol.s)	0,0592
$E_{a,\text{ROPFA}}$	(J/mol)	70 000
$\Delta H_{R,\text{Epoxidation}}$	(J/mol)	-230 000

Tableau A. 4 Paramètres cinétiques pour l'ouverture du cycle à T : 66,858 °C

Paramètre	Unité	Valeur estimé
k_{ROW}	(L/mol.s)	0,000237
$E_{a,\text{ROW}}$	(J/mol)	150 000
k_{ROFA}	(L/mol.s)	0,00339
$E_{a,\text{ROFA}}$	(J/mol)	42 100

Références

- [1] A. Saltelli, M. Ratto, T. Andres, F. Campolongo, J. Cariboni, D. Gatelli, M. Saisana, S. Tarantola, *Global Sensitivity Analysis. The Primer*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2007**.
- [2] I. M. Sobol, **1993**.
- [3] I. M. Sobol', *Math. Comput. Simul.* **2001**, 55, 271.
- [4] I. M. Sobol, *Math. Comput. Simul.* **1998**, 47, 103.
- [5] J. H. Halton, *Numer. Math.* **1960**, 2, 84.
- [6] H. Faure, *Bull. Soci233t233 Math233matique Fr.* **1981**, 79, 143.
- [7] H. Niederreiter, *Monatshefte Für Math.* **1987**, 104, 273.
- [8] S. Tarantola, W. Becker, D. Zeitz, *Comput. Phys. Commun.* **2012**, 183, 1061.
- [9] S. T. F. C. Mortier, P.-J. Van Bockstal, J. Corver, I. Nopens, K. V. Gernaey, T. De Beer, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2016**, 103, 71.
- [10] J. E. Oakley, A. O'Hagan, *J. R. Stat. Soc. Ser. B Stat. Methodol.* **2004**, 66, 751.
- [11] M. Ratto, A. Pagano, P. Young, *Comput. Phys. Commun.* **2007**, 177, 863.
- [12] C. B. Storlie, J. C. Helton, *Reliab. Eng. Syst. Saf.* **2008**, 93, 28.
- [13] S. Tarantola, D. Gatelli, T. A. Mara, *Reliab. Eng. Syst. Saf.* **2006**, 91, 717.
- [14] A. Saltelli, P. Annoni, I. Azzini, F. Campolongo, M. Ratto, S. Tarantola, *Comput. Phys. Commun.* **2010**, 181, 259.
- [15] J. L. Zheng, J. Wärnä, T. Salmi, F. Burel, B. Taouk, S. Leveneur, *AIChE J.* **2016**, 62, 726.

Liste de Tableaux

Tableau 1. 1	Critères d'évaluation pour ΔT_{ad}	19
Tableau 1. 2	Critères d'évaluation pour TMR_{ad}	20
Tableau 1. 3	Principales méthodes d'analyse de sensibilité.....	27
Tableau 1. 4	Méthodes d'ASG basée sur la variance	29
Tableau 2. 1	Matrice expérimentale en calorimètre fait main avec une vitesse d'agitation de 400 rpm.....	40
Tableau 2. 2	Matrice expérimentale de l'hydrolyse de l'anhydride acétique dans un calorimètre RC1 avec une vitesse d'agitation de 400 rpm	41
Tableau 2. 3	Paramètres spécifiques de capacité calorifique.....	49
Tableau 2. 4	Constantes cinétiques avec $T_{ref}=313.15K$	58
Tableau 2. 5	Constantes cinétiques rapportées dans la littérature.....	59
Tableau 2. 6	Constantes cinétiques estimées avec RC1 and $T_{ref}=313.15K$	60
Tableau 3. 1	Gamme de variation pour chaque entrée du modèle	70
Tableau 3. 2	Indices de Sobol' des entrées du modèle en fonction de Tr_{max}	73
Tableau 3. 3	Influence d'entrée du modelé x_i sur la base des valeurs des indices Sobol'	74
Tableau 3. 4	Indices de Sobol' des entrées du modèle en fonction de ΔT	77
Tableau 3. 5.	Indices de Sobol' des entrées du modèle en fonction de t_{Trmax}	79
Tableau 3. 6.	Récapitulatif des entrées du modèle les plus influençant sur chaque sortie du modèle	79
Tableau 3. 7	Indices de Sobol' de premier ordre en fonction de la valeur d'UA pour Tr_{max}	81
Tableau 3. 8	Indices de Sobol' d'ordre total en fonction de la valeur d'UA pour Tr_{max}	81
Tableau 3. 9	Indices de Sobol' de premier ordre en fonction de la valeur d'UA pour ΔT	82
Tableau 3. 10	Indices de Sobol' d'ordre total en fonction de la valeur d'UA pour ΔT	83
Tableau 3. 11	Indices de Sobol' de premier ordre en fonction de la valeur d'UA pour t_{Trmax}	85
Tableau 3. 12	Indices de Sobol' d'ordre total en fonction de la valeur d'UA pour t_{Trmax}	85
Tableau 4. 1.	Gamme de variation pour chaque entrée de modèle	96
Tableau 4. 2.	Indices de Sobol' des entrées du modèle en fonction de Tr_{max}	99
Tableau 4. 3	Influence d'entrée du modelé x_i sur la base des valeurs des indices Sobol' ...	100
Tableau 4. 4	Indices de Sobol' des entrées du modèle en fonction de ΔT	101

Tableau 4. 5	Indices de Sobol' des entrées du modèle en fonction de $t_{Tr_{max}}$	104
Tableau 4. 6	Indices de Sobol' de premier ordre en fonction de la valeur d'UA pour Tr_{max}	105
Tableau 4. 7	Indices de Sobol' d'ordre total en fonction de la valeur d'UA pour Tr_{max}	106
Tableau 4. 8	Indices de Sobol' de premier ordre en fonction de la valeur d'UA pour ΔT ...	107
Tableau 4. 9	Indices de Sobol' d'ordre total en fonction de la valeur d'UA pour ΔT	107
Tableau 4. 10	Indices de Sobol' de premier ordre en fonction de la valeur d'UA pour $t_{Tr_{max}}$	108
Tableau 4. 11	Indices de Sobol' d'ordre total en fonction de la valeur d'UA pour $t_{Tr_{max}}$	109
Tableau 5. 1	Conditions opératoires pour Tr_{max} égal à 343,15 K	115
Tableau 5. 2	Gamme des variations des entrées : Q, t_{ajout} et T_{ajout}	118
Tableau 5. 3	Valeurs des différentes constantes du modèle paramétrique de l'équation 5.5	123
Tableau 5. 4	Conditions opératoires pour Tr_{max} égal à 348,15 K	124
Tableau 5. 5	Conditions initiales dans des conditions normales, dégradées et corrigées, pour une erreur sur $[HP]_0$	126
Tableau 5. 6	Conditions initiales dans des conditions normales, dégradées et corrigées, pour une erreur sur $[HP]_0$	129
Tableau 5. 7.	Valeurs de Tr_{max} pour différents changement de T_j	132
Tableau 5. 8	Conditions initiales dans des conditions normales, dégradées et corrigées, pour une erreur sur $[HP]_0$ et T_j	132
Tableau A. 1	Étapes de calcul des indices de sensibilité de Sobol'.....	150
Tableau A. 2	Données estimées à T : 66,858 °C pour la per hydrolyse de l'acide formique	153
Tableau A. 3	Paramètres cinétiques et constantes thermodynamiques pour l'époxidation à T : 66,858 °C	153
Tableau A. 4	Paramètres cinétiques pour l'ouverture du cycle à T : 66,858 °C	153

Liste de Schémas

Schéma 2. 1. Dissociation de l'acide acétique	45
---	----

Liste de Figures

Figure I. 1. Répartition des scénarios dans l'industrie chimique française sur la période 1974-2014 ^[2]	3
Figure 1. 1. Boucle d'emballlement thermique ^[9]	13
Figure 1. 2. Nombre d'accidents par an pour la période 1994-2004 ^[16]	16
Figure 1. 3. Scénario d'emballlement : processus chimique en mode isotherme puis, arrêt de circulation du fluide caloporteur ^[17]	17
Figure 1. 4. Matrice d'évaluation des risques ^[19]	20
Figure 2. 1. Représentation schématique du calorimètre-LSPC	38
Figure 2. 2. Représentation schématique du calorimètre réactionnelle RC1	41
Figure 2. 3. Mécanisme de réaction non-catalysé.	42
Figure 2. 4. Mécanisme de réaction catalysé.	43
Figure 2. 5. $CPiT CPiT_{Ref} = 313.15K$ par rapport à la température T(K).	49
Figure 2. 6. Tracé de Wilson $1/U$ contre $N^{-2/3}$ avec un pourcentage en poids d'acide acétique de 56%.	53
Figure 2. 7. Ajustement du modèle aux données expérimentales pour l'essai 5.....	56
Figure 2. 8. Ajustement du modèle aux données expérimentales pour l'essai 4.....	56
Figure 2. 9. Diagramme de parité.....	57
Figure 2. 10. Ajustement du modèle aux données expérimentales de l'essai 7.	61
Figure 3. 1. Indices de Sobol' de premier ordre et d'ordre total pour Tr_{max}	72
Figure 3. 2. Indices de Sobol' de premier ordre et d'ordre total pour ΔT	76
Figure 3. 3. Indices de Sobol' de premier ordre et d'ordre total pour $t_{Tr_{max}}$	78
Figure 3. 4. Tendence des indices Sobol' de premier ordre pour Tr_{max} en fonction d'UA.....	82
Figure 3. 5. Tendence des indices Sobol' de premier ordre pour ΔT en fonction d'UA.....	83

Figure 3. 6. Tendence des indices Sobol' de premier ordre pour $t_{Tr_{max}}$ en fonction d'UA.....	84
Figure 4. 1. Résumé graphique du cas d'étude II.....	91
Figure 4. 2. Mécanisme simplifié de l'oxydation de Prileschajew de l'huile végétale	92
Figure 4. 3. Indices de Sobol' de premier ordre et d'ordre total pour Tr_{max}	98
Figure 4. 4. Indices de Sobol' de premier ordre et d'ordre total pour ΔT	102
Figure 4. 5. Indices de Sobol' de premier ordre et d'ordre total pour $t_{Tr_{max}}$	103
Figure 4. 6. Tendence des indices Sobol' de premier ordre pour Tr_{max} en fonction d'UA....	106
Figure 4. 7. Tendence des indices Sobol' de premier ordre pour ΔT en fonction d'UA.....	108
Figure 4. 8. Tendence des indices Sobol' de premier ordre pour $t_{Tr_{max}}$ en fonction d'UA....	109
Figure 5. 1. Modèle paramétrique en fonction de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et la température du fluide caloporteur tel que $Tr_{max} \approx 343,15$ K ($70^{\circ}C$) avec, $Q=0,00015$, $t_{ajout}=2250$ s et $T_{ajout}=296,70$ K	117
Figure 5. 2. Modèle paramétrique en fonction de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et la température du fluide caloporteur pour les valeurs minimal et maximal de Q , tel que $Tr_{max}=343,15$ K ($70^{\circ}C$)	119
Figure 5. 3. Modèle paramétrique en fonction de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et la température du fluide caloporteur pour les valeurs minimal et maximal de t_{ajout} , tel que $Tr_{max}=343,15$ K ($70^{\circ}C$)	120
Figure 5. 4. Modèle paramétrique en fonction de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène et la température du fluide caloporteur pour les valeurs minimal et maximal de T_{ajout} , tel que $Tr_{max}=343,15$ K ($70^{\circ}C$)	121
Figure 5. 5 Constantes a , b et c en fonction de la température maximale, pour $Tr_{max}=70^{\circ}C$, $75^{\circ}C$, $80^{\circ}C$ et $85^{\circ}C$	122
Figure 5. 6 Comparaison des profils de température entre : condition normal et dégradée (avec une erreur sur $[HP]_0$)	125
Figure 5. 7 Profils de températures pour des conditions normales, dégradées (avec erreur sur $[HP]_0$) et corrections	126
Figure 5. 8 Profils de températures pour des conditions normales, dégradées (avec erreur sur $[HP]_0$) et corrections, avec un changement de T_j de $10^{\circ}C/min$	127
Figure 5. 9 Variation de T_j au moment des corrections appliquée	128

Figure 5. 10 Comparaison des profils de température entre : condition normal et dégradée (avec une erreur sur T_j)	129
Figure 5. 11 Profils de températures pour des conditions normales, dégradées (avec erreur sur T_j) et corrections	130
Figure 5. 12. Profils de températures pour des conditions normales, dégradées (avec erreur sur T_j) et corrections, avec un changement de T_j de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	131
Figure 5. 13 Comparaison des profils de température entre : condition normal et dégradée (avec une erreur sur $[\text{HP}]_0$ et T_j)	133
Figure 5. 14 Profils de températures pour des conditions normales, dégradées (avec erreur sur $[\text{HP}]_0$ et T_j) et corrections, avec un changement de T_j de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	134