calorimétrie

La calorimétrie des procédés et de la sécurité

Résumé Cet article illustre l'apport de la calorimétrie tout d'abord en catalyse hétérogène, notamment pour caractériser les sites actifs de la surface à partir de l'énergie d'adsorption de différentes molécules sondes : CO, H₂ ou O₂ pour caractériser les sites métalliques, NH₃ ou la pyridine pour les sites acides, SO₂ ou CO₂ pour les sites basiques. Puis est abordée la manière dont la calorimétrie de réaction, l'analyse calorimétrique différentielle ou encore la calorimétrie adiabatique apportent à la sécurité des procédés, notamment les synthèses de chimie fine, les données indispensables à l'évaluation raisonnée des risques thermiques Enfin est présentée la manière dont fonctionne et est utilisée la calorimétrie par consommation d'oxygène en vue de contribuer à la maitrise du risque incendie et d'alimenter ou valider les logiciels de simulation.

Mots-clés Calorimétrie d'adsorption chimique des gaz, catalyseurs métalliques, catalyseurs acido-basiques, calorimétrie de réaction, évaluation des risques thermiques, calorimétrie de consommation d'oxygène, débit calorifique.

Abstract Calorimetry in process engineering and safety: study of catalysis, process safety and understanding of fire hazards

This paper first shows the part of calorimetry for understanding catalytic reactions, especially by adsorbing gases like CO, H_2 or O_2 for characterizing metal sites, NH_3 or pyridine for acidic sites, SO_2 or CO_2 for basic sites. It then enters the field of security of chemical processes, where reaction calorimetry, differential scanning calorimetry and adiabatic calorimetry are essential for evaluating the thermal hazards, especially in fine chemistry synthesis. It finally introduces to oxygen consumption calorimetry and its use in the scope of fire hazards management, especially for providing data able to feed or validate fire simulation softwares.

Keywords Gas chemisorption calorimetry, metal catalysts, acido-basic catalysts, reaction calorimetry, evaluation of thermal hazards, oxygen consumption calorimetry, heat release rate.

E n génie des procédés et en sécurité industrielle, le suivi des effets thermiques est particulièrement important, soit qu'il conduise, en catalyse hétérogène, à évaluer l'activité potentielle d'un site superficiel à partir d'une énergie d'adsorption, soit qu'il permette, à tout moment, d'agir pour éviter l'emballement d'une réaction, ou encore de modéliser les échanges thermiques dans des configurations et des conditions susceptibles d'être dangereuses et, par exemple, de provoquer ou propager un incendie. C'est donc dans trois domaines que l'intérêt des études par calorimétrie est examiné ci-après : la catalyse, le génie des procédés et la sécurité incendie.

La calorimétrie en catalyse

La réaction catalytique

Un procédé catalytique est caractérisé par différentes étapes d'adsorption, réaction et désorption qui impliquent toutes un dégagement ou une absorption d'énergie, donc un suivi et une mesure possibles par calorimétrie. L'adsorption d'une molécule sonde par une surface catalytique est un processus exothermique, la chaleur dégagée dépendant de la nature et de la force de l'interaction entre l'adsorbant (le solide) et l'adsorbat (molécule adsorbée). La mesure de la chaleur d'adsorption donne donc une information directe sur ce type d'interaction et permet ainsi de caractériser la surface du catalyseur solide. La nature de la molécule sonde choisie dépend des caractéristiques de la surface à étudier.

Nous illustrerons par quelques exemples les relations établies entre la présence de sites superficiels bien caractérisés (nombre et force, déterminés par calorimétrie) et les propriétés catalytiques des solides. Ces sites peuvent être métalliques, cationiques (M^{n+}), anioniques (O^{2-} , HO^{-} , S^{2-}), mais peuvent encore être des défauts ou des lacunes dans le réseau.

En catalyse hétérogène, l'adsorption d'une molécule à la surface peut générer des quantités de chaleur faibles (< 50 kJ mol⁻¹) dans le cas d'une adsorption physique, ou des quantités de chaleur beaucoup plus fortes dans le cas d'une adsorption chimique. Dans une réaction catalytique, les liaisons sont relativement fortes.

La technique de calorimétrie d'adsorption chimique

La calorimétrie isotherme, couplée soit avec la manométrie d'adsorption, soit avec la gravimétrie d'adsorption, permet de suivre l'adsorption (ou réaction) d'une molécule sonde et renseigne sur le nombre, l'énergie et la distribution en énergie des sites à la surface du catalyseur. L'injection, vers l'adsorbant préalablement dégazé, de doses successives de gaz ou de vapeur suffisamment faibles permet, avec une approximation raisonnable, d'accéder à Q_{diff} (chaleur différentielle d'adsorption d Q/dn_a , où n_a est le nombre de moles adsorbées) et d'en suivre l'évolution avec le recouvrement.

Une autre méthode est la calorimétrie d'adsorption sous flux gazeux qui implique l'utilisation d'un gaz vecteur passant continuellement à travers la cellule calorimétrique. Les quantités de gaz adsorbées sont alors déterminées soit directement par gravimétrie d'adsorption, soit indirectement par analyse du gaz après son passage sur le catalyseur, à l'aide d'un spectromètre de masse ou d'un chromatographe [1].

Les appareils les plus couramment utilisés en calorimétrie d'adsorption sont des microcalorimètres de type Tian-Calvet, c'est-à-dire à fluxmètre thermique. Périodiquement, des mises au point très complètes ont été consacrées à la microcalorimétrie d'adsorption en catalyse [2-4].



Figure 1 - Chaleurs différentielles d'adsorption de H₂, NH₃ et CO sur Pt/C [5].

Caractérisation des sites métalliques de surface

La calorimétrie d'adsorption de molécules sondes du type CO, H_2 ou O_2 s'avère très utile pour la détermination du nombre et de la force des sites métalliques de surface d'un catalyseur (Pt, Ru, Ir, Pd...) dispersé sur un support.

La figure 1 montre que l'empoisonnement du catalyseur anode Pt/C d'une pile à combustible (PEM) est causé principalement par les traces de CO provenant du flux d'hydrogène alors que NH₃ (impuretés dans un flux de H₂ produit par reformage catalytique) et H₂ sont en compétition dans le processus d'adsorption sur le même type de site actif. En cas de co-adsorption de H₂ et CO, CO s'adsorbe préférentiellement de façon irréversible [5].

Détermination et importance des propriétés acido-basiques de surface

La caractérisation des sites acides/basiques de surface d'un catalyseur (oxyde, oxyde supporté, oxyde mixte, zéolithe, hétéropolyanion, charbon activé...) est cruciale pour une compréhension approfondie de la chimie des réactions catalysées par des acides ou des bases. Le nombre de molécules basiques (NH₃, pyridine...) adsorbées à saturation correspond au nombre de sites acides tandis que la chaleur d'adsorption peut être considérée comme une mesure de la force acide.

Pour la détermination des sites basiques, les molécules sondes les plus utilisées sont SO₂ et CO₂. La *figure 2* concerne la synthèse de l'acroléine, un intermédiaire utilisé dans l'industrie des matières plastiques et des parfums. On y a reporté les chaleurs différentielles d'adsorption d'ammoniac d'une part sur un catalyseur amphotère frais MgO/SiO₂, et d'autre part sur un catalyseur usé après 140 h de réaction d'aldolisation lors du couplage oxydant d'alcools en acroléine, tandis que la *figure 3* montre la distribution des sites acides sur MgO/SiO₂ frais et sur le support SiO₂ [6]. Pour le catalyseur usé, seuls les sites acides faibles ($Q_{diff} < 80 \text{ kJ mol}^{-1}$) restent présents en quantité notable tandis que l'adsorption de SO₂ a montré un empoisonnement important des sites basiques.

La déshydratation du méthanol en diméthyléther a été étudiée à l'interface solide-gaz sur de nombreux hétéropolyacides (HPA) et zéolithes ZSM-5 par Alharbi *et coll*. [7]. La *figure 4* représente le logarithme népérien de la fréquence de rotation (« turn over frequency », TOF) de la réaction catalysée en fonction des chaleurs initiales d'adsorption d'ammoniac. Cette corrélation peut permettre de prédire l'activité d'autres catalyseurs acides de Brønsted dans la même réaction à partir des valeurs de $Q_{diff init NH_3}$ (ΔH_{NH_3}) et *vice versa*.

La figure 5 concerne la production de 5-(hydroxyméthyl)furfural (5-HMF), lui-même utilisé soit pour la synthèse d'un



Figure 2 - Chaleurs différentielles d'adsorption de NH₃ sur MgO/SiO₂ frais (bleu) et usé par 140 h d'utilisation (gris) : la moitié des sites acides de plus haute énergie (partie gauche des courbes) a disparu au cours du vieillissement [6].



Figure 3 - Distribution de trois catégories de sites acides (correspondant à différentes chaleurs différentielles d'adsorption de NH_3) sur le support SiO₂ (sur lequel n'existe qu'un seul type de site, de faible énergie) et sur le catalyseur MgO/SiO₂ frais [6].



Figure 4 - Déshydratation du méthanol en diméthyléther : le nombre de réactions par site et par unité de temps (TOF) est clairement corrélé à la chaleur initiale d'adsorption d'ammoniac sur le catalyseur, donc à la force des sites acides [7].

biocarburant, soit pour celle de polyesters. On y montre que dans la réaction de déshydratation du fructose en 5-HMF sur un catalyseur WO₃/ZrO₂, le rendement augmente fortement avec le nombre de sites acides de force moyenne (100 < $Q_{\text{diff}(\text{NH}_3)}$ < 150 kJ mol⁻¹) sur la surface, lui-même lié à la quantité de WO₃ [8].

L'amélioration de la rentabilité du procédé de production des esters éthyliques par transestérification d'une huile végétale a été nécessaire pour passer d'applications cosmétiques



Figure 5 - Le rendement en 5-HMF apparait fortement corrélé au nombre de sites acides de force moyenne ($100 < Q_{diff} < 150 \text{ kJ mol}^{-1}$) présents sur le catalyseur WO₃/ZrO₂ et à la proportion de WO₃ [8].

ou alimentaires à la production de biodiesel. Dans cette perspective, Meloni *et coll*. ont montré une corrélation entre l'activité catalytique initiale de catalyseurs oxydes mixtes MgAl dopés au potassium et le nombre de sites basiques forts mesurés par calorimétrie d'adsorption de CO₂ [9].

En vue d'éliminer des effluents gazeux de dichlorométhane (DCM), dont la toxicité n'est pas négligeable, on le détruit par oxydation catalytique. Or Pinard *et coll.* ont montré que l'activité de zéolithes Y cationiques (Li, Na, K, CsY, NaX) dans l'hydrolyse du dichlorométhane (DCM) croît avec les chaleurs initiales d'adsorption du DCM, soulignant ainsi le rôle prépondérant de la basicité de ces zéolithes sur la vitesse d'hydrolyse [10].

Enfin, avec l'augmentation de l'intérêt pour les réactions issues de la biomasse, apparaissent des études calorimétriques en phase liquide permettant de corréler l'acido-basicité des catalyseurs en milieu aqueux ou alcoolique à leur activité catalytique (conversion de glucose, cellobiose, etc.) [8].

Ces quelques articles récents (parmi de nombreux d'autres) montrent tout l'intérêt des techniques calorimétriques dans la caractérisation de la surface d'un catalyseur ainsi que dans l'étude d'un processus catalytique.

La sécurité thermique des procédés chimiques

En chimie fine, la plupart des réactions sont exothermiques et libèrent de l'énergie thermique qui, si elle n'est pas contrôlée, élève la température du milieu réactionnel. Comme la vitesse de réaction est fonction (exponentielle) de la température, une perte de contrôle va accélérer la réaction qui produit alors une puissance plus importante, rendant le contrôle encore plus difficile : on entame un cercle vicieux qui mène à l'emballement de la réaction, ou explosion thermique. C'est dans la mesure et la compréhension de cette énergie thermique et de ses effets, en vue d'actions correctives et de simulations prédictives, que la calorimétrie joue un rôle central, comme le montre l'exemple suivant.

Suite à une augmentation de la demande en colorant bleu, la production décide d'augmenter la concentration d'un milieu réactionnel de diazotation. Toutefois, avant de mettre en œuvre le procédé concentré, le responsable de l'atelier fait une petite expérience : il exécute la réaction dans un ballon tri-col de 100 mL et mesure la température du milieu réactionnel et celle du bain-marie dans leguel se trouve le ballon. Aucune différence de température n'est mesurée et il en conclut que la réaction n'est pas exothermique. La première opération à l'échelle industrielle mène à une sévère explosion entrainant cinq décès et 31 blessés, ainsi que la destruction totale de l'atelier. Un ballon de verre et deux thermomètres ne permettent pas de mesurer l'énergie de réaction : l'emploi d'un calorimètre de réaction s'impose. De plus, il a été montré par la suite qu'un simple thermogramme en analyse différentielle (ACD) aurait permis de prévoir l'accident.

Gygax a proposé une procédure systématique permettant d'identifier les données requises pour l'évaluation des risques thermiques [11] (*figure 6*). Celle-ci repose sur un scénario de panne de refroidissement décrit par les six questions clés détaillées au *tableau I*. Deux concepts sont utilisés lors de cette évaluation :

 la température maximale atteinte par la réaction de synthèse (MTSR) en cas de panne de refroidissement, qui dépend de l'accumulation de réactifs non convertis;



Figure 6 - Scénario de panne donnant le profil de température après une panne de refroidissement. Les cercles numérotés représentent les questions clés énumérées dans le *tableau l*. On a successivement (1) une réaction maitrisée avec palier de température, (2) la panne de refroidissement, qui provoque une brusque remontée de température, et (3) l'apparition d'une réaction secondaire et une remontée catastrophique de la température.

Tableau I - Six questions clés pour l'évaluation des risques thermiques. *ACD : analyse calorimétrique différentielle, plus souvent connue sous son nom anglais (« differential scanning calorimetry », DSC).

	Question	Méthode calorimétrique	
1	La puissance de refroidissement est-elle suffisante pour éliminer la chaleur produite sous conditions nominales ?	Calorimétrie de réaction	
2	Quelle est la température maximum pouvant être atteinte par la seule réaction principale (MTSR) ?	ACD*, calorimétrie Calvet	
3	Quelle est la température atteinte en cas de déclenchement de réactions secondaires (T_f) ?	ACD	
4	À quel instant la panne de refroidissement a-t-elle les conséquences les pires ?	Calorimétrie de réaction, ACD, calorimétrie Calvet	
5	Quel est le temps d'emballement de la réaction principale ?	Calorimétrie de réaction, calorimétrie adiabatique	
6	Quel est le temps d'emballement de la décomposition (tmr _{ad}) à partir de la MTSR ?	ACD, calorimétrie adiabatique	

le délai avant explosion (en anglais « time to maximum rate », tmr_{ad}), qui joue un rôle important dans la détermination de la probabilité d'un emballement thermique.
 Tableau II - Critères d'évaluation des risques thermiques.

Évaluation des risques thermiques

De façon générale, l'évaluation des risques se fait sur la base de deux composantes : la gravité et la probabilité d'occurrence d'un événement indésirable. Il importe donc de définir les critères appropriés aux risques thermiques [12]. La gravité, c'est-à-dire les conséquences d'un emballement thermique, est directement proportionnelle à l'énergie libérée. Ainsi, l'élévation adiabatique de température obtenue en faisant le quotient de l'énergie à la capacité calorifique est un critère adapté :

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q'}{c'_p}$$

La probabilité de déclencher un emballement de réaction peut être estimée en utilisant l'échelle des temps. En effet, lorsque l'emballement thermique est suffisamment lent pour permettre de prendre des mesures correctives avant qu'il ne devienne incontrôlable, la probabilité d'occurrence de l'emballement est faible. Le concept du délai avant explosion est très utile à cet effet. Cette durée correspond au temps mis par la réaction à atteindre le maximum de vitesse sous conditions adiabatiques. Elle relève donc de la cinétique de réaction et peut être évaluée en partant d'une température initiale (T_0), en utilisant la puissance thermique développée par le milieu réactionnel à cette température (q_0 '), l'énergie d'activation (E) et la capacité calorifique spécifique (c'_p) :

$$tmr_{ad} = \frac{c'_p \cdot R \cdot T_0^2}{q'_{(T_0)} \cdot E}$$

Les risques thermiques peuvent donc être évalués en combinant ces deux critères (tableau II).

Cette méthode est recommandée par le ministère de l'Écologie, du Développement et de l'Aménagement durables (MEDAD) et par France Chimie (ex-Union des Industries Chimiques, UIC).

Le potentiel de danger

La calorimétrie différentielle à balayage est très bien adaptée à la détermination du potentiel énergétique correspondant à la gravité en tant que composante du risque. En effet,

Risque	tmr _{ad} < 8 h	8 h < tmr _{ad} < 24 h	tmr _{ad} > 24 h
ΔT_{ad} > 200 °C	élevé	élevé	moyen
50 °C < ΔT _{ad} < 200 °C	élevé	moyen	moyen
ΔT_{ad} < 50 °C	faible	faible	faible

au cours du balayage de température, typiquement de la température ambiante jusqu'à 450 °C, les phénomènes thermiques d'origine chimique ou physique apparaitront sur différentes plages de température. Il est ainsi possible d'attribuer les énergies mesurées soit à la réaction de synthèse, soit aux réactions secondaires [13]. La *figure 7* représente un tel enregistrement calorimétrique d'un milieu réactionnel de nitration où l'on distingue trois pics : une fusion (bleu), la réaction de synthèse (vert) et une décomposition (rouge).



Figure 7 - Enregistrement d'analyse calorimétrique différentielle (ACD) d'un milieu réactionnel de nitration représentant une fusion en bleu, la réaction de nitration proprement dite en vert et la décomposition du composé nitré en rouge.

Sur la base de ce thermogramme, on peut échafauder un scénario de panne : à partir de la température de réaction de 80 °C, en cas de panne de refroidissement, l'élévation adiabatique de température est de 200 K [300 kJ/kg ÷1,5 kJ/(kg K)], ce qui amène la température dans le pic de décomposition qui correspond à une élévation de température de 640 K [960 kJ/ kg ÷1,5 kJ/(kg K)]. Ceci entrainerait inévitablement l'explosion du réacteur et la destruction de l'atelier. On en conclut qu'il faut absolument maitriser la réaction principale et éviter qu'elle ne déclenche la décomposition. Il est remarquable de voir comment une simple mesure en ACD permet de tirer des conclusions importantes quant à la sécurité du procédé.

Maitriser la réaction principale

La maitrise d'une réaction exothermique implique que deux conditions soient satisfaites :

- Il faut être capable de maintenir la température du milieu réactionnel au niveau désiré : pour cela, il faut que la puissance de refroidissement du réacteur industriel soit à tout instant supérieure à la puissance développée par la réaction.

- De plus, en cas de dysfonctionnement, comme une panne de refroidissement, la température doit rester dans le domaine sûr.

Pour vérifier que ces conditions sont remplies, la réaction est effectuée dans un calorimètre de réaction dans lequel on peut travailler dans des conditions aussi proches que possible du procédé industriel, tout en mesurant les effets thermiques. Un tel calorimètre est basé sur un réacteur agité, dans lequel on effectue toutes les opérations habituelles comme l'addition de réactifs, le contrôle du pH, le chauffage, le refroidissement, la distillation, etc.

La *figure* 8 présente un exemple d'enregistrement calorimétrique lors d'une réaction de nitration effectuée en mode semi-batch avec une addition de 125 % de la stœchiométrie en guatre heures.



Figure 8 - Enregistrements obtenus lors d'une réaction de nitration en mode semi-batch dans un réacteur calorimétrique. La courbe bleue représente la puissance thermique (q_{rx}) en fonction du temps. Celle-ci peut être comparée à la puissance de refroidissement du réacteur industriel et fournit la réponse à la question 1 du *tableau l* concernant la maitrise de la température. En intégrant la puissance, on obtient la chaleur de réaction. La courbe magenta représente cette intégrale exprimée en tant que conversion thermique ($X_{(t)}$). La différence entre la fraction de réactif ajouté (X_{dos}) et la conversion thermique ($X_{(t)}$) donne l'accumulation permettant de calculer la température qui serait atteinte par la réaction principale en cas de panne de refroidissement (MTSR) [14], répondant ainsi à la question 2 du *tableau l*. De cette manière, la réaction principale est caractérisée tant pour le fonctionnement nominal que pour la marche dégradée. Là encore, ce type de mesure en calorimétrie permet de caractériser la sécurité thermique du procédé.

Éviter les réactions secondaires

La stabilité thermique du milieu réactionnel doit être connue dans la plage de température allant de la température de procédé jusqu'à la MTSR qui serait atteinte après une panne de refroidissement. Le risque lié aux réactions secondaires (souvent décomposition) est caractérisé par son potentiel énergétique (ΔT_{ad}) pour ce qui est de la gravité et par le temps à l'explosion tmr_{ad} présentés plus haut (*figure 9*).

Ce temps peut être déterminé aussi bien par calorimétrie isotherme que par ACD [15], mais aussi par calorimétrie adiabatique avec l'ARC (« accelerating rate calorimeter ») [16] ou



Figure 9 - Évolution adiabatique de la température à partir de quatre températures initiales.

le VSP2 (« vent sizing package ») [17]. Les conditions adiabatiques sont particulièrement intéressantes puisqu'elles reproduisent les conditions les plus défavorables pour le stockage d'un matériau instable ou pour une réaction en cas de défaillance du système de refroidissement. Elles correspondent aux enregistrements de la *figure 9*, obtenus pour des échantillons du milieu réactionnel final de la nitration amenés à quatre températures initiales différentes. Dès lors, il est possible de fixer les limites sûres du procédé.

Nous avons vu que la calorimétrie intervient à toutes les étapes d'une étude de sécurité sur une réaction chimique, aussi bien pour déterminer la puissance de refroidissement nécessaire pour contrôler la réaction en marche nominale que pour prédire le comportement en marche dégradée et ainsi préciser les températures et les durées à ne pas dépasser pour éviter un emballement catastrophique. La palette d'instruments mis en œuvre dans ce domaine est également très large. Il importe toutefois d'utiliser une approche systématique pour une évaluation exhaustive et économique des risques thermiques.

La calorimétrie et la sécurité incendie

Un usage récent

Depuis l'Antiquité, la sécurité incendie a été, et reste, une préoccupation majeure de nos sociétés [18]. Néanmoins, il a fallu attendre les progrès de la science de la fin du XVIII^e siècle et du début du XIX^e pour qu'une approche scientifique de l'incendie puisse s'instaurer. Dans la foulée, le domaine de l'ingénierie pour la sécurité incendie s'est développé et a connu un essor considérable dans la seconde moitié du XX^e siècle, entre autres grâce à l'élaboration et à l'utilisation de calorimètres spécialement adaptés à l'étude du feu (*figure 10*).

La chaleur est indissociable du feu

Et si le sens commun permet d'appréhender le mot calorimétrie facilement (« mesure de la chaleur »), selon la communauté de l'ingénierie pour la sécurité incendie, il s'agit plus précisément de mesurer le *débit calorifique*, ou flux d'énergie thermique dégagée lors de la combustion d'un matériau ou d'un objet.

En effet, le développement d'un incendie est intimement lié à la façon dont les matériaux « en feu » vont libérer de l'énergie. Le débit calorifique va donc conditionner la dynamique de l'incendie, caractériser son ampleur, sa « puissance » [19]. Pour mesurer le débit calorifique, la technique qui a la faveur de la communauté de l'ingénierie pour la sécurité incendie



Figure 10 - Photographie d'un « calorimètre à cône » en fonctionnement, d'un principe équivalent à celui qui est détaillé dans la *figure 11* (on aperçoit la hotte au sommet de la flamme).

est la calorimétrie par consommation d'oxygène. Les fondements de cette technique remontent à 1917 quand Thornton mit en évidence que pour les composés organiques (dont sont constitués la majorité des matériaux susceptibles de brûler dans un incendie), la chaleur de combustion molaire est proportionnelle à la quantité d'oxygène nécessaire à cette combustion [20]. Ce résultat est resté inexploité pendant plus d'une cinquantaine d'années, puis a été repris, confirmé et généralisé, notamment par Huggett [21] à partir d'une grande variété de matériaux. La valeur communément admise, appelée facteur de Thornton, est de 13,1 MJ/kgO₂ consommé. C'est une valeur « moyenne » adoptée par convention pour ce type de calorimétrie lorsque la valeur réelle n'est pas connue.

La calorimétrie par consommation d'oxygène

Le principe des calorimètres par consommation d'oxygène est simple : la combustion d'un objet est provoquée dans un volume de contrôle et les effluents gazeux sont collectés, à l'aide d'une hotte, vers un conduit d'extraction à partir duquel ils sont analysés (*figure 11*).

La mesure du débit volumique des effluents et de leur concentration en O₂, comparée à la concentration en O₂ dans l'air entrant, suffit pour connaitre le débit d'oxygène consommé par la combustion. Par application du facteur de Thornton *E*, on en déduit le débit calorifique : $\dot{q} = E \times \Delta \dot{m}_{O_2}$ (voir *encadré*). Afin d'affiner l'étude de la combustion, d'autres gaz sont habituellement analysés, notamment CO₂ et CO.

L'enregistrement du débit calorifique au cours du temps (comme celui de la *figure 12* p. 34) permet ensuite d'identifier la valeur maximale, de calculer l'énergie dégagée sur une période donnée, ou encore de calculer des paramètres plus



Figure 11 - Principe d'un calorimètre par consommation d'oxygène du type SBI (« single burning item »). L'échantillon est brûlé dans un courant d'air ambiant et les effluents gazeux, récupérés par la hotte, sont analysés. La différence de concentration d'oxygène entre ces effluents et l'air entrant donne accès à la quantité d'oxygène consommé, dont on déduit la chaleur dissipée.

Calcul du débit calorifique lorsque seule la concentration d'oxygène est mesurée

Équation telle que la donne la norme ISO 5660-1:2015 :

$$\dot{q}(t) = E \ge 1,10 \ge C \ge \sqrt{\frac{\Delta p}{T_e}} \ge \left\{ \frac{X_{O_2}^{amb} - X_{O_2}^{mes}}{1,105 - 1,5X_{O_2}^{mes}} \right\}$$

avec $\dot{q}(t)$: débit calorifique ; E: facteur de Thornton – conventionnellement 13,1 MJ/kgO₂ consommé ; le facteur 1,10 est le rapport de la masse moléculaire de l'oxygène à la masse moléculaire de l'air sec ; C: coefficient d'étalonnage du diaphragme servant de débitmètre ; Δp : pression différentielle du débitmètre à diaphragme ; T_e : température absolue des fumées ; $X_{O_2}^{amb}$: concentration d'oxygène dans l'air ambiant ; $X_{O_2}^{mes}$: concentration d'oxygène mesurée ; les coefficients 1,105 et 1,5 sont des « constantes » liées au facteur d'accroissement du nombre de moles dans les réactions de combustion – l'une découle de l'autre par la relation 1,105 = 1 + (1,5 - 1) x 0,21 (la concentration en O₂ dans l'air ambiant).

appropriés à la situation étudiée (*e.g.* indice de vitesse de développement du feu, taux maximum d'émission de chaleur moyen...).

Variété des appareils et corrélation des résultats

Différents calorimètres ont été développés sur la base de ce principe. Certains sont restés au stade expérimental, d'autres ont été adoptés dans un cadre normatif ou réglementaire. Ils sont identifiés par des noms ésotériques, *e.g.* cône calorimètre, ICAL (« Intermediate-scale CALorimeter »), SBI (« single burning item »), RCT (« room corner test »)...

Si tous ces calorimètres sont basés sur la même technique, les conditions dans lesquelles se déroule la combustion



Figure 12 - Débit calorifique généré par une nappe de câble lors d'un essai selon la norme EN 50399. À partir de ces données, on peut calculer les paramètres (énergie totale dégagée pendant la durée de l'essai, valeur crête du débit calorifique et accélération de la production énergétique) qui serviront pour établir le niveau de performance « feu » du câble selon le référentiel européen RPC (Règlement Produit de Construction).

diffèrent largement. Du « microcalorimètre de combustion » (PCFC : « pyrolysis combustion flow calorimeter ») [22] dans lequel 1 mg de matière est brûlé et où les puissances mesurées sont de l'ordre de quelques watts, au « calorimètre industriel » dans lequel les puissances mesurées peuvent atteindre plusieurs mégawatts [23], en passant par différentes échelles intermédiaires, on imagine aisément la grande diversité des conditions dans lesquelles les mesures sont réalisées.

Un grand défi reste la corrélation des résultats obtenus par différents calorimètres car le débit calorifique dépend, certes, de la nature des matériaux, mais également très fortement des conditions dans lesquelles la combustion a lieu. Pour cette raison, la transposition des résultats obtenus à l'aide d'un calorimètre dans un autre contexte s'avère être une entreprise difficile et délicate et incite à une approche multi-échelle [24].

Preuves à l'appui : deux exemples

Deux incendies dans des stockages de plus de dix millions de pneus, l'un à Hagersville (Ontario, Canada) en février 1990, qui a duré 17 jours, nécessité l'évacuation de plusieurs milliers d'habitants et l'intervention de Canadair, l'autre à Heyehope (Knighton, Pays de Galles), qui a débuté en octobre 1989 et qui a duré, sous forme de feu couvant, plusieurs années. À la suite de ces incendies, des recherches ont été menées, en particulier des mesures ont été réalisées avec des calorimètres à différentes échelles [25] : sur des échantillons de 100 x 100 mm prélevés sur différents pneus, sur un pneu complet, et sur des empilements de huit pneus. Les résultats obtenus ont conduit de nombreux pays à revoir leurs réglementations, avec des exigences beaucoup plus strictes concernant l'entreposage de pneus.

Plus près de nous, la tragédie de la tour Grenfell du 14 juin 2017, dans la banlieue ouest de Londres, a généré maintes interrogations. Dans le cadre d'une rénovation générale du bâtiment, celui-ci a été revêtu en façade d'un système complexe : un isolant en mousse polyisocyanurate (PIR) de 150 mm d'épaisseur apposé directement sur le béton et séparé par une lame d'air de 50 mm d'épaisseur d'un revêtement consistant en un panneau composite, lui-même constitué de deux plaques d'aluminium de 0,5 mm d'épaisseur [26]. Un essai dans le calorimètre SBI sur un tel assemblage aurait sans doute montré une performance feu médiocre et donc un risque non négligeable en cas d'incendie.

Réel intérêt des mesures calorimétriques en sécurité incendie

Finalement, bien des raisons expliquent la généralisation, depuis leur apparition au début des années 1980, des calorimètres par consommation d'oxygène [27]. Les objectifs poursuivis sont en effet multiples :

- Dans le cadre de l'approche prescriptive qui prévaut actuellement dans les secteurs du bâtiment ou des transports publics (aviation, marine, ferroviaire), un produit, pour pouvoir être mis sur le marché, doit atteindre un certain niveau de performance en termes de sécurité incendie, ce niveau étant mesuré à l'aide d'un calorimètre.

- Dans une *approche « analyse du risque incendie »*, les calorimètres fournissent des données à partir desquelles l'analyse peut être menée. Cette approche encore peu répandue est néanmoins incontournable pour appréhender des situations spécifiques.

- En R & D, les calorimètres fournissent des données qui aident à une meilleure compréhension des phénomènes se déroulant lors d'une combustion et peuvent être utiles pour évaluer l'efficacité des ignifugeants.

- En *analyse post-sinistre*, les calorimètres fournissent des éléments pouvant aider à comprendre ce qu'il s'est passé lors d'un incendie, sur sa cause et sur la chronologie des événements, à écarter certaines hypothèses ou à renforcer la vraisemblance d'autres.

- Enfin, les calorimètres sont également très utiles pour valider les logiciels de simulation incendie, par comparaison des débits calculés aux résultats expérimentaux. Ils peuvent aussi fournir des données d'entrée ; il est ainsi possible dans certains codes de calcul de spécifier le foyer source sous forme d'une courbe de débit calorifique.

 You R., Li Z., Zeng H., Huang W., A flow-pulse adsorption-microcalorimetry system for studies of adsorption processes on powder catalysts, *Rev. Sci. Instrum.*, **2018**, *89*, 064101.
 Gravelle P.C., Heat-flow microcalorimetry and its application to heterogeneous catalysis, *Adv. Catal.*, **1972**, *22*, p. 191.

[3] Cardona-Martinez N., Dumesic J.A., Applications of adsorption microcalorimetry to the study of heterogeneous catalysis, *Adv. Catal.*, **1992**, *28*, p. 149.

[4] Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis, A. Auroux (ed.), Springer, 2013.

[5] Postole G., Auroux A., The poisoning level of Pt/C catalysts used in PEM fuel cells by the hydrogen feed gas impurities: the bonding strength, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2011**, *36*, p. 6817.
[6] Lilic A., Bennici S., Devaux J.-F., Dubois J.-L., Auroux A., Influence of catalyst acid/base properties in acrolein production by oxidative coupling of ethanol and methanol, *ChemSusChem*, **2017**, *10*, p. 1916.

[7] Alharbi W., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V., Dehydration of methanol to dimethyl ether over heteropoly acid catalysts: the relationship between reaction rate and catalyst acid strength, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, p. 7186.

[8] Kourieh R., Rakic V., Bennici S., Auroux A., Relation between surface acidity and reactivity in fructose conversion into 5-HMF using tungstated zirconia catalysts, *Catal. Comm.*, **2013**, *30*, p. 5.

[9] Meloni D., Monaci R., Cutrufello M.G., Rombi E., Ferino I., Adsorption microcalorimetry characterization of K-doped MgAI mixed oxide catalysts for soybean oil transesterification synthesized by impregnation and ball milling techniques, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2015**, *119*, p. 1023.

[10] Pinard L., Mijoin J., Magnoux P., Guisnet M., Dichloromethane transformation over bifunctional PtFAU catalysts: influence of the acidobasicity of the zeolite, *C.R. Chim.*, **2005**, *8*, p. 457.

[11] Gygax R., Sécurité thermique des procédés chimiques, données, critères de jugement, mesures, *Cahier de notes documentaires*, INRS, Vol. 1837, **1991**.

[12] Stoessel F., Thermal Safety of Chemical Processes, Risk Assessment and Process Design, Wiley-VCH, **2008**.

[13] Brogli F., Gygax R., Meyer M.W., DSC a powerful screening method for the estimation of the hazards inherent in industrial chemical reaction, *Sixth International conference on thermal analysis*, **1980**, Bayreuth, Birkhäuser Verlag, Basel.

[14] Lerena P. et al., Assessment of hazards linked to accumulation in semi-batch reactors, [26] Martin Y. et al., Fire safety of multi-storey building facades, Belgian Building Research Thermochimica Acta, 1996, 289, p. 127. Institute, Sept. 2017. [15] Roduit B. et al., Advanced kinetic tools for the evaluation of decomposition reactions, [27] Desmet S., Calorimétrie par consommation d'oxygène, In Analyse et caractérisation, J. Therm. Anal. Calorim., 2005, 80, p. 229. Techniques de l'Ingénieur, 2019, article P 1210 v1. [16] Townsend D.I., Tou J.C., Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter, Thermochimica Acta, 1980, 37, p. 1. [17] Leung J.C., Fauske H.K., Fisher H.G., Thermal runaway reactions in a low thermal inertia Aline AUROUX, apparatus, Thermochimica Acta, 1986, 104, p. 13. directrice de recherche émérite au CNRS, Institut de Recherches [18] https://fr.wikipedia.org/wiki/Chronologie_des_grands_incendies, consulté le 23 avril sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), UMR 5256 2019. CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1. [19] Babrauskas V., Peacock R., Heat release rate: the single most important variable in fire Courriel : aline.auroux@ircelyon.univ-lyon1.fr hazard, Fire Safety Journal, 1992, 18, p. 255. Stéphane DESMET, [20] Thornton W., The relation of oxygen to the heat of combustion of organic compound, responsable du Laboratoire de Comportement au Feu, Direction Philosophical Magazine and Journal of Science, 1917, 33, p. 196. des risques accidentels, Institut Scientifique de Service Public, [21] Huggett C., Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption Liège (Belgique). measurements, Fire and Materials, **1980**, 4, p. 61. Courriel:st.desmet@issep.be [22] Sonnier R., Vahabi H., Ferry L., Lopez-Cuesta J.-M., Pyrolysis-combustion flow Vincent FOLLIARD, calorimetry: a powerful tool to evaluate the flame retardancy of polymers, Fire and doctorant à IRCELYON. Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science, 2012, Chap. 24, Courriel : vincent.folliard@ircelyon.univ-lyon1.fr p. 361-390. Francis STOESSEL, [23] Newman J.S., Wieczorek C.J., Application of building-scale calorimetry, Proceedings

of the 8th International symposium, *Fire Safety Science*, **2005**, *8*, p. 1425. consultant j [24] Vincent C., Caractérisation du comportement au feu des matériaux de l'habitat : influence de l'effet d'échelle, Thèse de chimie, Université de Montpellier, **2016**. (EPFL, Suisse

[25] Hume B.T., *Storage of rubber tyres – Summary report*, Research Report Nr 59, Home Office Fire Research and Development Group, **1994**.

consultant jusqu'en 2016 pour TÜV SÜD Process Safety à Bâle et professeur à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL, Suisse).

Courriel : francis.stoessel.ps@gmail.com



EuroChina Huizhi ltd is a consulting firm specialized in **innovative clean technologies.**

Euro China Huizhi Ltd Co. 欧华汇智有限公司

We provide 3 types of services: -Strategy, -Mergers and acquisitions, -Business Development.

Since 2009, we have been developing the business of European firms in China in the sectors of:

Mining Industry, Petrochemicals Industry, Chemicals Industry, Polymers Industry, Water treatment industry, Composites.



Contact: David RONDY, CEO (mobile: +86 186 1180 3088) EuroChina Huizhi ltd, 26/F Beautiful Group Tower, 77 Connaught Road, Central, Hong-Kong

Email: david@eurochina-huizhi.com Website: www.eurochina-huizhi.com