



Quand débute à proprement parler une décomposition ?

Si une température de décomposition est indiquée pour une substance donnée, peut-on en conclure que l'utilisation de cette substance au-dessous de cette température se fait en toute sécurité ? Et bien malheureusement non, pas obligatoirement ! Car il est en effet souvent difficile de savoir selon quelle méthode cette température a été déterminée, et d'appréhender ce qui se passe exactement à cette température. D'autre part, la notion de température de décomposition n'est absolument pas clairement définie dans les règlements.

Le TRAS 410, règlement technique allemand pour la sécurité des installations, traite de la détection et de la maîtrise des réactions chimiques exothermiques et il définit les caractéristiques essentielles que l'on peut extraire des examens thermiques. L'une des plus importantes de ces caractéristiques est la température limite pour la sécurité de manipulation, la T_{exo} . En fonction des conditions opératoires du procédé de mesure, cette caractéristique se calcule avec une marge de sécurité à partir des valeurs de mesure obtenues lors des essais en laboratoire.

Comment cette température limite pour la sécurité de manipulation est-elle déterminée ?

En DSC (calorimétrie différentielle à balayage, voir notre consiLetter n°5), on définit pour les mesures la température T_{onset} comme l'augmentation notable du signal de mesure par rapport à la ligne de base. Cette température onset ne correspond cependant pas au début effectif de la décomposition. Car la sensibilité dépend entre autres choses de la vitesse de balayage en températures. Plus la vitesse de balayage est rapide et plus la sensibilité est faible, plus tardivement on détectera le début de la décomposition. Lors de méthodes de screening comme la DSC, avec des vitesses de balayage en températures élevées, il faut utiliser une plus grande marge de sécurité de 100 K, afin d'en déduire la T_{exo} (Figure 1).

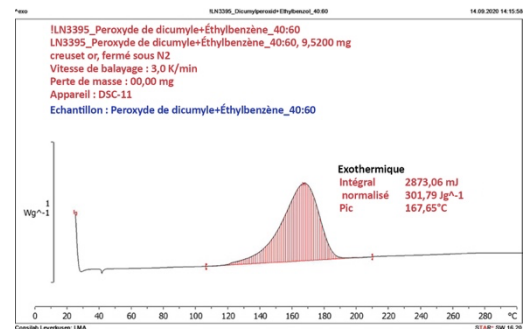


Figure 1 : T_{exo} sur la base d'une mesure par DSC measurement

En fonction de la méthode de mesure utilisée, la décomposition peut se produire bien avant la température onset sans que l'on s'en aperçoive.

Pour cette raison, il ne faut pas placer la température onset sur le même pied d'égalité que la température limite T_{exo} qui, quant à elle, est bien fiable. La réaction de décomposition pourrait en effet avoir totalement débuté sur le DSC-onset, si bien qu'elle ne serait plus contrôlable dans le process technique industriel quel que soit le refroidissement mis en œuvre. Les méthodes de mesure telles que l'analyse thermique différentielle longue durée (Figure 2) ou le stockage chaleur-pression (DWL, Figure 3, voir consiLetter n° 6) sont plus précises et il est possible de déterminer la T_{exo} avec une marge de sécurité plus faible. C'est pourquoi, selon les différentes méthodes de mesure utilisées, il est possible d'obtenir des températures limites différentes.

Dans le règlement TRAS 410, les règles suivantes ont été définies en fonction de la méthode de mesure. La T_{exo} est

- la température minimisée de 100 K du déclenchement (visible) d'une réaction exothermique en DSC
- la température minimisée de 10 K, à laquelle la puissance de réaction du système atteint 0,1 W/kg
- la température minimisée de 10 K pour un temps d'induction adiabatique de 24 h (AZT24)

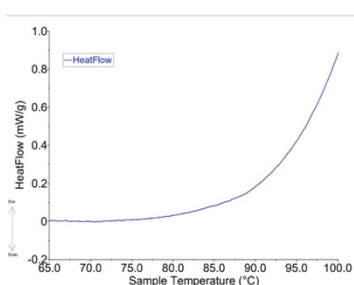


Figure 2 : Détermination de la T_{exo} sur la base du critère 0,1 W/kg

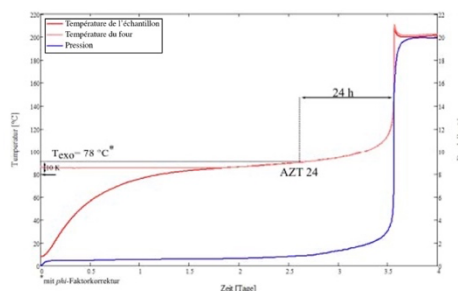


Figure 3 : Détermination de la T_{exo} sur la base d'AZT24

Pour une température de décomposition donnée, il est nécessaire de toujours se poser les questions suivantes : de quelle manière la température a-t-elle été mesurée ? Une marge de sécurité a-t-elle déjà été prise en compte ? Une T_{exo} déterminée ne peut être dépassée que sous condition que des mesures préventives aient bien été prises et que des dispositifs de sécurité aient été déterminés dans une approche sécuritaire. S'il vous reste quelques

interrogations à ce sujet, veuillez nous en parler. Nos experts vous assisteront volontiers.