

Faults detection using thermal runaway criteria on different reaction kinetics

Youssef KOUHILI, Lamiae VERNIERES-HASSIMI, Lionel ESTEL

LSPC EA 4704, INSA de Rouen Normandie, 685 avenue de l'Université, 76801 Saint-Étienne-du-Rouvray cedex, France.

Youssef.kouhili@insa-rouen.fr

Abstract

During the operation of chemical reactors, a failure in the cooling system can lead the reactor to operate under the risk of thermal runaway. The present work proposes a study of failure detection, using the divergence criterion and the Thomas and Bowes criterion. In order to evaluate the detection performance, two exothermic reactions with different kinetics were chosen, and the results show that Thomas and Bowes criterion detects earlier the failures than the divergence criterion. However, Thomas and Bowes may present false alarm about the risk of thermal runaway.

Introduction

Dans l'industrie chimique, le risque d'accident est élevé, potentiellement dans la conduite de réactions chimiques exothermiques qui dégagent une grande quantité de chaleur. Un des scénarios d'accidents est le phénomène d'emballement thermique qui se produit lors du fonctionnement de réacteurs chimiques, lorsque la capacité de refroidissement n'est plus suffisante pour absorber la quantité de chaleur générée par la réaction. Plusieurs causes peuvent conduire à une situation d'emballement thermique, ces causes peuvent être liées à la conception des réacteurs, l'évaluation des paramètres cinétiques des réactions, les défaillances techniques et les erreurs humaines. Comme l'a montré une étude de (Dakkoune et al., 2018) sur les accidents dans l'industrie chimique française, l'emballement thermique est responsable de 25% des accidents tandis que les causes sont principalement liées à des erreurs d'opérateurs.

Afin d'éviter l'emballement thermique et ses conséquences, des mesures peuvent être prises en compte dès la phase de conception et d'instrumentation des procédés. En effet, (Westerterp and Molga, 2006) ont définis trois lignes de défense pour empêcher l'apparition de ce phénomène : le bon choix des conditions opératoires, la détection précoce et la mise en service d'un système correctif pour le contrôle de la réaction. En ce qui concerne la détection, qui est l'objet de ce travail, elle peut être réalisée en utilisant des critères de sécurité capables de détecter les défauts. La plupart de ces critères sont fondés sur le concept de l'équilibre entre la chaleur générée par le système réactionnel et la chaleur évacuée au niveau de la paroi du réacteur.

De nombreuses études ont porté sur les critères d'emballement thermique pour différents systèmes réactionnels (Hub and Jones, 1986 ; Zaldívar et al., 2003 ; Kummer and Varga, 2019 ; Dakkoune et al., 2020 ; Kummer and Varga, 2021 ; etc.) . (Hub and Jones, 1986) ont proposé un critère simple qui décrit qu'un système réactionnel est en emballement thermique lorsque la dérivée première par rapport au temps de la différence de température entre le réacteur et la double enveloppe, ainsi que la dérivée seconde de la température du réacteur, sont positives simultanément. (Zaldívar et al., 2003) ont développé un critère général basé le calcul de la divergence. D'après ce critère, le réacteur est en phase d'emballement thermique lorsque la divergence d'une fonction qui décrit le système réactionnel est positive au cours du temps. (Guo et al., 2016) ont développé un critère adiabatique basé sur le critère de la divergence pour les réacteurs semi-batch. Le critère indique que le réacteur fonctionne dans une

situation d'emballlement potentiel si la valeur du critère adiabatique est positive au cours de la réaction. (Steensma and Westerterp, 1990 ; Steensma and Westerterp, 1991) ont travaillé sur l'élaboration des diagrammes de sécurité pour les réactions homogènes et hétérogènes en mode semi-batch. Dans ces diagrammes, la réactivité et l'exothermicité de la réaction sont représentées, ce qui permet la définition des zones de fonctionnement sûres et de celles de risque d'emballlement thermique. Ce concept a aussi été étendu pour les réactions en mode batch et pour des systèmes réactionnels avec de multiples réactions en parallèles (Westerterp and Molga, 2004 ; Westerterp et al., 2014).

D'autres travaux proposent des critères géométriques d'emballlement thermique, comme les critères de (Thomas and Bowes, 1961) et d'(Adler and Enig, 1964), qui sont basés sur les informations de certaines variables d'état telles que la température du réacteur, la concentration et la consommation des réactifs. (Thomas and Bowes, 1961) indique que la réaction est en phase d'emballlement thermique lorsqu'un point d'inflexion apparaît sur la courbe de température avant le maximum de cette dernière dans un plan Température vs Temps. Cette situation peut être caractérisée par la détermination au cours du temps des dérivées première et seconde de la température. Dans ces conditions, l'apparition d'un emballlement thermique est mise en évidence quand les deux dérivées sont positives avant le maximum de température du réacteur. (Adler and Enig, 1964) ont travaillé sur un critère d'emballlement thermique basé sur l'information de la conversion des réactifs. La situation d'emballlement thermique est caractérisée par l'apparition d'un point d'inflexion, avant le maximum de la température dans un plan Température vs Avancement réaction.

Dans une étude plus récente, (Dakkoune et al., 2020) ont développé une méthode de détection des défauts en ligne, basée sur un seuil dynamique en étudiant le profil de température selon des défauts concernant les conditions opératoires.

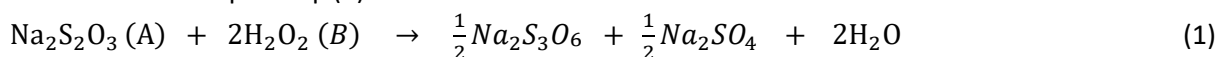
L'objectif de ce travail est d'étudier et de comparer les performances de détection des deux critères de sécurité suivants : la divergence d'une part, les dérivées temporelles de la température de la réaction d'autre part. Cette étude a été réalisée sur deux réactions chimiques de cinétiques différentes dans un réacteur fermé. Les défauts étudiés, concernent le système de refroidissement, qui sont parmi les causes principales des défaillances techniques et physiques (Dakkoune et al., 2019).

1. Modèles cinétiques des réactions étudiées

La réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène et la réaction de perhydrolyse de l'acide formique en acide peroxyformique par le peroxyde d'hydrogène ont été choisies pour cette étude. Ces deux réactions ont été retenues en raison de leurs exothermicités et leurs cinétiques différentes. Chaque réaction a été opérée dans un réacteur fermé dans des conditions isopériboliques.

1.1. Oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène

Le mécanisme réactionnel de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le thiosulfate de sodium est illustré ci-dessous par l'Eq. (1).



Les paramètres cinétique et thermodynamique de cette réaction sont donnés par (Lin and Wu, 1981) selon l'Eq. (2).

$$R_{r,oxi} = A_{0,oxi} \exp\left(-\frac{E_{oxi}}{RT_r}\right) C_A C_B \quad (2)$$

Les constantes cinétiques et l'enthalpie de la réaction selon (Lin and Wu, 1981) sont :

$$E_{oxi} = 6,82 \times 10^4 (\text{KJ/Kmol}), A_{0,oxi} = 2 \times 10^{10} (\text{m}^3/\text{Kmol s}) \text{ et } \Delta H_{oxi} = -5,862 \times 10^5 (\text{KJ/Kmol}).$$

Les équations différentielles ordinaires décrivant les bilans de matière et de chaleur dans un réacteur fermé en mode isoperibolique peuvent être écrites selon les Eqs. (3-4-5).

$$\frac{dC_{Na_2S_2O_3}}{dt} = -R_{r,oxi} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = -2R_{r,oxi} \quad (4)$$

$$\rho V_R C_{P,R} \frac{dT_r}{dt} = (-\Delta H_{oxi}) V_R R_{r,oxi} - UA (T_r - T_j) \quad (5)$$

Avec ρ , V_R et $C_{P,R}$ sont respectivement la masse volumique, le volume de la réaction et la capacité thermique du mélange réactionnel. T_r et T_j sont respectivement la température de la réaction et la température de la double enveloppe.

1.2. Peryhydrolyse de l'acide formique par le peroxyde d'hydrogène

L'Eq. (6) illustre la stœchiométrie de la réaction principale de synthèse de l'acide peroxyformique, qui est une réaction d'équilibre comme le montre l'Eq. (9). Cette réaction est caractérisée par la présence de deux réactions secondaires parallèles de décomposition de l'acide peroxyformique selon les Eqs. (7 et 8). La première décomposition conduit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau, quant à la seconde décomposition elle produit de l'acide formique et de l'oxygène. Les cinétiques de ces décompositions suivent une loi d'Arrhenius modifiée selon les Eqs. (10 et 11).



$$R_{r,perh} = k_{0,perh} \exp\left(\frac{-E_{a,perh}}{R}\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \sqrt{K_{FAD}^C \frac{[HCOOH]}{[H_2O]}} ([HCOOH][H_2O_2] - \frac{1}{K^C} [HCOOOH][H_2O]) \quad (9)$$

$$R_{r,decomp1} = k_{0,decomp1} \exp\left(\frac{-E_{a,decomp1}}{R}\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) [HCOOOH] \quad (10)$$

$$R_{r,decomp2} = k_{0,decomp2} \exp\left(\frac{-E_{a,decomp2}}{R}\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) [HCOOOH] \quad (11)$$

Avec $k_{0,perh}$, $k_{0,decomp1}$, $k_{0,decomp2}$, $E_{a,perh}$, $E_{a,decomp1}$, $E_{a,decomp2}$ sont respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation qui se réfèrent à la réaction de peryhydrolyse de l'acide formique et aux réactions de décompositions de l'acide peroxyformique, respectivement. T_r et T_j sont la température de la réaction et celle de la double enveloppe, respectivement. T_{ref} est la température de référence qui est de 67°C. K_{FAD}^C est le paramètre d'association de l'acide formique. K^C est le paramètre d'équilibre de la réaction de peryhydrolyse.

Les paramètres cinétiques et thermodynamiques pour les Eqs. (9-10-11) ont été déterminés par (Zheng et al., 2016).

Sous l'influence de la température, le peroxyde d'hydrogène peut se décomposer spontanément sous l'effet de la température (Eq. (12)). L'équation cinétique a été déterminée par (Vernières-Hassimi et al., 2017) et la vitesse de la réaction peut être exprimée comme suit selon l'Eq. (13).



$$R_{r,spont} = k_{0,spont} \exp\left(\frac{-E_{a,spont}}{R}\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) [H_2O_2] \quad (13)$$

Avec $k_{0,spont}$ et $E_{a,spont}$ sont respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation pour la décomposition spontanée du peroxyde d'hydrogène. Les valeurs de $k_{0,spont}$, $E_{a,spont}$ ainsi que l'enthalpie de la réaction peuvent être trouvées sur (Vernières-Hassimi et al., 2017).

Les équations différentielles ordinaires décrivant les bilans de matière et de chaleur dans un réacteur fermé en mode isoperibolique peuvent être écrites selon les Eqs. (14-15-16-17-18).

$$\frac{dC_{HCOOH}}{dt} = -R_{r,perh} + R_{r,decom2} \quad (14)$$

$$\frac{dC_{HCOOOH}}{dt} = R_{r,perh} - R_{r,decom1} - R_{r,decom2} \quad (15)$$

$$\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = -R_{r,perh} - R_{r,spont} \quad (16)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = R_{r,perh} + R_{r,decom1} + R_{r,spont} \quad (17)$$

$$\rho V_R C_{P,R} \frac{dT_r}{dt} = \sum R_{r,y} (-\Delta H_y) V_R - UA (T_r - T_j) \quad (18)$$

Avec ΔH_y correspond à l'enthalpie de différentes réactions qui se déroule dans le réacteur. Avec l'indice y qui indique la réaction (réaction principale de peryhydrolyse, les deux réactions de décomposition de l'acide peroxyformique et la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène) comme indiqué dans (Zheng et al., 2016 ; Vernières-Hassimi et al., 2017).

Les équations différentielles des deux réactions obtenues par les bilans de matière et de chaleur ont été résolues numériquement en utilisant une méthode d'intégration de Runge-Kutta sous le logiciel Matlab. Les deux modèles ont été validés expérimentalement dans un réacteur calorimétrique RC1. La figure 1-a montre un exemple des profils de température obtenus par le modèle et par l'expérience pour la réaction d'oxydation de thiosulfate de sodium, avec les conditions initiales suivantes : 0,6 mol/L de H_2O_2 et 0,3 mol/L de $Na_2S_2O_3$. La réaction a été effectuée en mode isoperibolique avec $T_{r0} = T_j = 19^\circ C$ pour un volume total de la réaction de 1,2 L. La figure 1-b présente les profils de température obtenus par le modèle de la réaction globale de peryhydrolyse de l'acide formique et ceux obtenus expérimentalement, pour des concentrations initiales de 2,8 mol/L pour H_2O_2 et 2,5 mol/L pour $HCOOH$. La réaction a été effectuée en mode isoperibolique avec $T_{r0} = T_j = 70^\circ C$ et pour un volume réactionnel de 1,2 L.

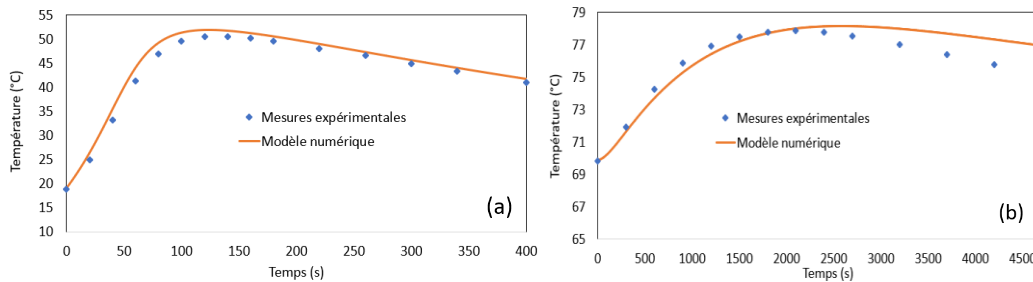


Figure 1. Mesures expérimentales et résultats de simulation de la température du réacteur pour un fonctionnement batch. (a) réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium ; (b) réaction de peryhydrolyse de l'acide formique.

L'oxydation du thiosulfate de sodium présente une cinétique plus rapide que la réaction de peryhydrolyse de l'acide formique. Les figures 1 (a et b) illustrent le maximum de la température qui est atteint à $t=120$ secondes pour la réaction d'oxydation et à $t=2000$ secondes pour la réaction de peryhydrolyse.

2. Critères d'emballage thermique

Le critère de Thomas et Bowes indique qu'il y a une situation d'emballage thermique lorsqu'un point d'inflexion apparaît avant que le réacteur atteigne son maximum de température. Ainsi, le réacteur est en emballage thermique lorsque les deux conditions de l'Eq. (19) sont vraies (Thomas and Bowes, 1961) :

$$\frac{d^2T}{dt^2} > 0 \text{ alors que } \frac{dT}{dt} > 0 \quad (19)$$

Le critère de la divergence développé par (Zaldívar et al., 2003) indique que le réacteur est en emballement thermique lorsque la divergence calculée à partir des équations différentielles décrivant le comportement thermique du réacteur est positive.

Ce critère s'appuie sur le théorème de Liouville qui relie la variation du volume du système dynamique avec la divergence de ce même système selon l'Eq. (20) (Strozzi et al., 1999).

$$V(t) = V(0) \exp \left[\int_0^t \text{div}\{F[x(\tau)]\} d\tau \right] \quad (20)$$

Avec $V(0)$ est le volume calculé à partir des variables d'état à l'instant initial. $x(\tau)$ représente l'état du système : les températures, les concentrations, etc. F est la fonction dérivée.

La divergence peut être écrite aussi avec l'Eq. (21) (Strozzi et al., 1999).

$$\text{div} = \frac{\dot{V}(t)}{V(t)} \quad (21)$$

Ce critère peut être appliqué en ligne sans connaître les équations différentielles du système, en utilisant uniquement la mesure de la température (Bosch et al., 2004b). Cela peut être fait, en appliquant des techniques de reconstruction de l'espace d'états de Takens (Bosch et al., 2004b).

Selon (Bosch et al., 2004a) le volume peut être calculé comme indiqué dans l'Eq. (22).

$$V(t) = \left| \det \begin{bmatrix} T(t) - T(t - \Delta t) & 0 \\ 0 & T(t - \Delta t) - T(t - 2\Delta t) \end{bmatrix} \right| \quad (22)$$

3. Résultats et discussion

Tableau 1. Conditions de fonctionnement normales de la réaction d'oxydation de thiosulfate de sodium.

Paramètre	$[H_2O_2]_0$ (mol/L)	$[Na_2S_2O_3]_0$ (mol/L)	T_{r0} (°C)	T_j (°C)	V_R (L)
Valeur	0,4	0,2	10	10	1,2

Tableau 2. Conditions de fonctionnement normales de la réaction de perydrolyse de l'acide formique.

Paramètre	$[H_2O_2]_0$ (mol/L)	$[HCOOH]_0$ (mol/L)	T_{r0} (°C)	T_j (°C)	V_R (L)
Valeur	2,8	2,5	70	70	1,2

Les Tableaux 1 et 2 représentent les conditions de fonctionnement normal de la réaction d'oxydation de thiosulfate de sodium et la réaction de perydrolyse de l'acide formique, respectivement.

Le Tableau 3 regroupe les cas de défaillances étudiés pour la réaction d'oxydation de thiosulfate de sodium. La température de refroidissement passe de la valeur 10°C (cas normal) à la valeur de 20°C ou 26°C (cas défaillants) avec différentes vitesses (1°C/5s, 1°C/10s et 1°C/15s). Pour toutes les simulations, le temps du défaut a été fixé à 200 secondes.

Pour le calcul des dérivées première et seconde, un filtre de Golay-Savitzky de troisième ordre a été utilisé afin de filtrer les profils des dérivées pour l'application du critère de Thomas et Bowes.

Le temps pour la détection du défaut par chaque critère a été reporté dans le Tableau 3.

D'après le Tableau 3, le critère de Thomas et Bowes montre une meilleure performance en termes de temps de détection, avec une moyenne de 28 secondes après l'apparition de la situation défaillante, contre 49 secondes pour le critère de la divergence. Dans les cas étudiés, l'écart relatif du temps moyen de détection du critère de la divergence par rapport au critère de Thomas et Bowes est de 75%. Pour les deux critères, lorsque la vitesse d'augmentation de T_j diminue, le temps de détection augmente.

La figure 2 montre les résultats de simulation pour le cas 4 du Tableau 3, et la figure 2-a montre le profil de température normal du réacteur et la température lorsque la défaillance apparaît à 200 secondes après le début de la réaction.

La température de refroidissement dans ce cas augmente d'une façon linéaire de 10°C à 26°C ce qui influence le comportement thermique du réacteur et la température maximale (figure 2-a). Pour ce même cas, la divergence au cours de la réaction devient positive comme le montre la figure 2-b et le temps de détection par ce critère est de 24 secondes après l'apparition du défaut. Quant au critère de Thomas et Bowes, la dérivée première et la dérivée seconde de la température au cours du temps deviennent positives 12 secondes après le défaut comme le montre les figures 2-c et 2-d.

Tableau 3. Cas des défauts étudiés et résultats de la détection pour la réaction d'oxydation de thiosulfate de sodium.

Cas	Valeur finale de T_j	Vitesse d'augmentation de T_j	Temps de défaut (s)	Temps de détection par la divergence (s)	Temps de détection par le critère de Thomas et Bowes (s)
1	20	1°C/5s	200	214	204
2	20	1°C/10s	200	234	214
3	20	1°C/15s	200	252	234
4	26	1°C/5s	200	224	212
5	26	1°C/10s	200	256	240
6	26	1°C/15s	200	312	264

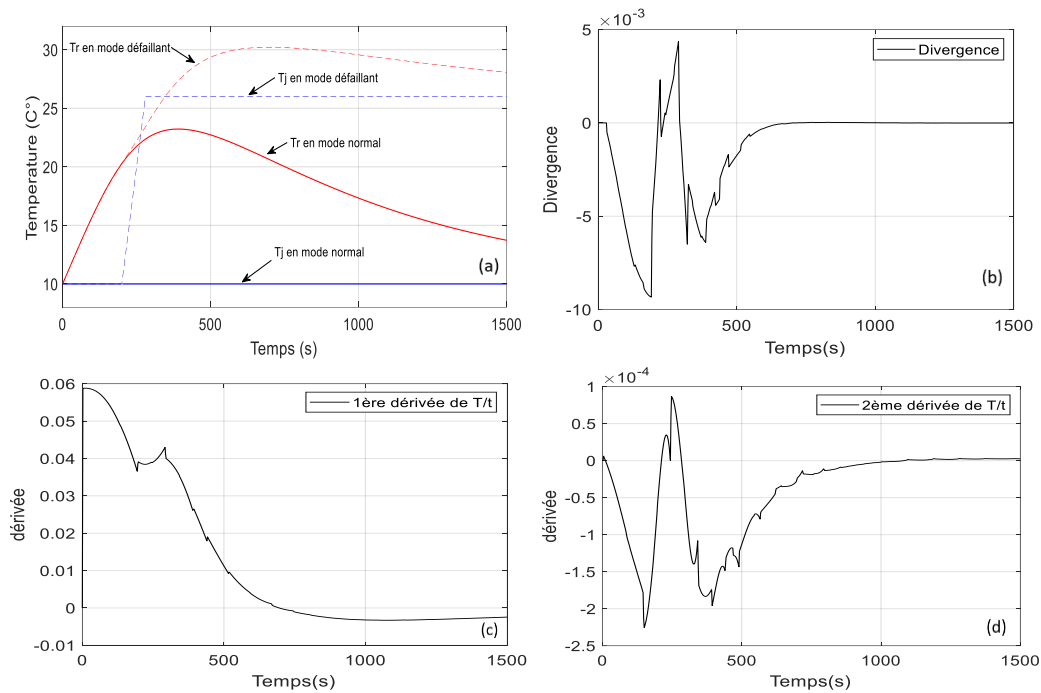


Figure 2 : Résultats de simulation pour le cas 4 du Tableau 3 : (a) profils des températures du réacteur en mode normal et défaillant ; (b) Critère de la divergence ; (c et d) critère de Thomas et Bowes : (c) première dérivée de la température par rapport au temps, (d) deuxième dérivée de la température par rapport au temps.

La même stratégie de simulation de situations défaillantes a été adoptée pour la réaction de perydrolyse de l'acide formique. Pour cette réaction, la température de refroidissement passe de la valeur 70°C (cas normal) à la valeur 74°C ou 78°C (cas défaillants) avec différentes vitesses (1°C/10s, 1°C/20s et 1°C/30s). Le temps des défauts a été fixé à 1500 secondes pour cette réaction. Les cas étudiés, ainsi que les résultats de détection par chaque critère, sont reportés dans le Tableau 4.

En guise de résultats pour cette deuxième réaction, la figure 3-a montre les deux profils de températures en mode normal et défaillant pour le cas 1 du Tableau 4. Pour ce cas, le critère de la divergence a permis de détecter le défaut 10 secondes après son apparition, ceci est illustré par le fait que la divergence devient positive comme le montre la figure 2-b. Pour le critère de Thomas et Bowes, le défaut a été détecté après 4 secondes, comme montré sur les figures 3-c et 3-d. Le temps moyen de

détection est de 4 secondes pour le critère de Thomas et Bowes et de 16 secondes pour la divergence. On observe pour les cas étudiés, que le temps de détection selon le critère de la divergence est quatre fois plus important que celui du critère de Thomas et Bowes.

Tableau 4. Cas des défauts étudiés et résultats de la détection pour la réaction de perydrolyse de l'acide formique

Cas	Valeur finale de T_j	Vitesse d'augmentation de T_j	Temps de défaut (s)	Temps de détection par la divergence (s)	Temps de détection par le critère de Thomas et Bowes (s)
1	74	1°C/10s	1500	1510	1504
2	74	1°C/20s	1500	1516	1504
3	74	1°C/30s	1500	1524	1504
4	78	1°C/10s	1500	1508	1504
5	78	1°C/20s	1500	1516	1504
6	78	1°C/30s	1500	1524	1504

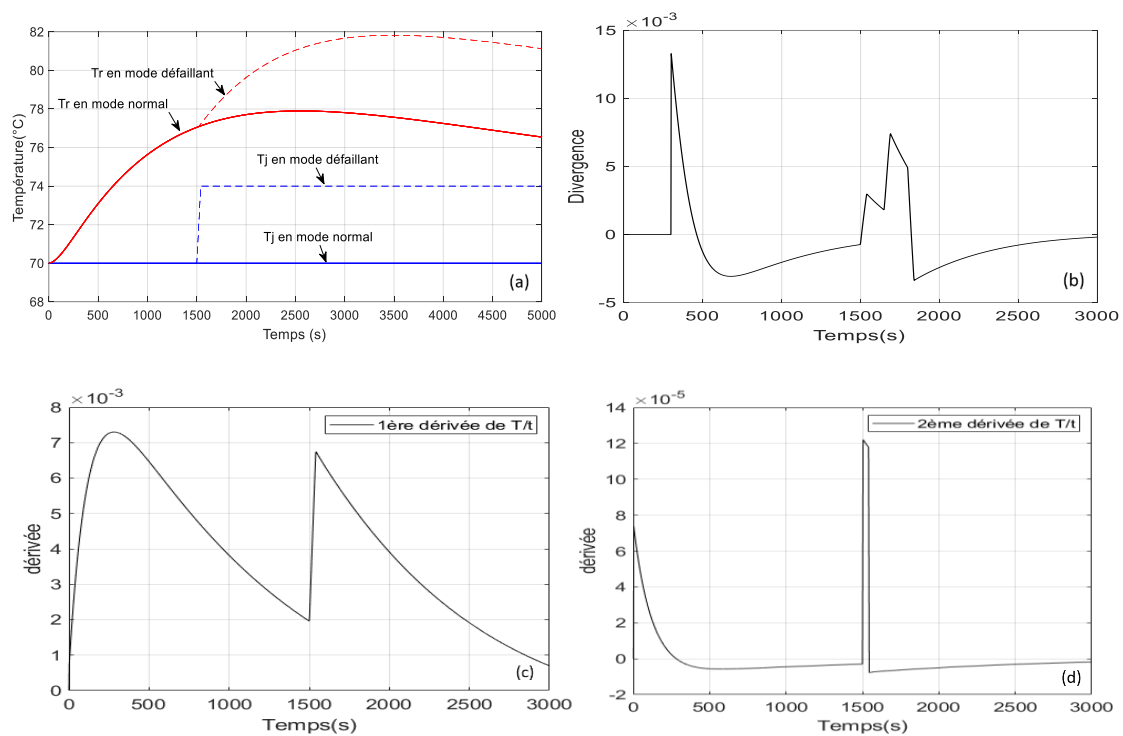


Figure 3 : Résultats de simulation pour le cas 1 du Tableau 4 : (a) profils des températures du réacteur en mode normal et défaillant ; (b) Critère de la divergence ; (c et d) critère de Thomas et Bowes : (c) première dérivée de la température par rapport au temps, (d) deuxième dérivée de la température par rapport au temps.

Conclusion :

Dans ce travail, une comparaison entre deux critères d'emballement thermique pour la détection des défauts montre que le critère de Thomas et Bowes peut détecter ces situations plus tôt que le critère de la divergence. Sur une réaction rapide, les résultats de Thomas et Bowes ont été affectés par le bruit due au calcul des dérivées ce qui impose l'utilisation d'un filtre. Il apparait que le critère de Thomas et Bowes peut être moins adapté dans le cas de réactions avec une cinétique rapide, en particulier lorsque le bruit est suffisamment important pour perturber la détection. Pour compléter cette étude, l'évaluation de la robustesse de ces critères sera étendue à d'autres réacteurs puis confrontée à des essais expérimentaux en ligne.

Références bibliographiques :

- Adler, J., Enig, J.W., 1964. The critical conditions in thermal explosion theory with reactant consumption. *Combustion and Flame* 8, 97–103.
- Bosch, J., Kerr, D.C., Snee, T.J., Strozzi, F., Zaldivar, J.M., 2004a. Runaway Detection in a Pilot-Plant Facility. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 7019–7024.
- Bosch, J., Strozzi, F., Snee, T.J., Hare, J.A., Zaldivar, J.M., 2004b. A comparative analysis between temperature and pressure measurements for early detection of runaway initiation. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 17, 389–395.
- Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Lefebvre, D., Estel, L., 2020. Early detection and diagnosis of thermal runaway reactions using model-based approaches in batch reactors. *Computers & Chemical Engineering* 140, 106908.
- Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Leveueur, S., Lefebvre, D., Estel, L., 2019. Analysis of thermal runaway events in French chemical industry. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 62, 103938.
- Dakkoune, A., Vernières-Hassimi, L., Leveueur, S., Lefebvre, D., Estel, L., 2018. Risk analysis of French chemical industry. *Safety Science* 105, 77–85.
- Guo, Z.-C., Bai, W.-S., Chen, Y.-J., Wang, R., Hao, L., Wei, H.-Y., 2016. An adiabatic criterion for runaway detection in semibatch reactors. *Chemical Engineering Journal* 288, 50–58.
- Hub, L., Jones, J.D., 1986. Early on-line detection of exothermic reactions. *Plant/Operations Progress* 5, 221–224.
- Kummer, A., Varga, T., 2021. What do we know already about reactor runaway? – A review. *Process Safety and Environmental Protection* 147, 460–476.
- Kummer, A., Varga, T., 2019. Completion of thermal runaway criteria: Two new criteria to define runaway limits. *Chemical Engineering Science* 196, 277–290.
- Lin, K.F., Wu, L.L., 1981. Performance of an adiabatic controlled cycled stirred tank reactor. *Chemical Engineering Science* 36, 435–444.
- Steensma, M., Westerterp, K.R., 1991. Thermally safe operation of a semibatch reactor for liquid-liquid reactions-fast reactions. *Chem. Eng. Technol.* 14, 367–375.
- Steensma, M., Westerterp, K.R., 1990. Thermally safe operation of a semibatch reactor for liquid-liquid reactions. Slow reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 1259–1270.
- Strozzi, F., Zaldivar, J.M., Kronberg, A.E., Westerterp, K.R., 1999. On-Line runaway detection in batch reactors using chaos theory techniques. *AIChE J.* 45, 2429–2443.
- Thomas, P., 1961. Effect of reactant consumption on the induction period and critical condition for a thermal explosion. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 262, 192–206.
- Vernières-Hassimi, L., Dakkoune, A., Abdelouahed, L., Estel, L., Leveueur, S., 2017. Zero-Order Versus Intrinsic Kinetics for the Determination of the Time to Maximum Rate under Adiabatic Conditions (TMR_{ad}): Application to the Decomposition of Hydrogen Peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 13040–13049.
- Westerterp, K.R., Lewak, M., Molga, E.J., 2014. Boundary Diagrams Safety Criterion for Liquid Phase Homogeneous Semibatch Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 5778–5791.
- Westerterp, K.R., Molga, E.J., 2006. Safety and Runaway Prevention in Batch and Semibatch Reactors—A Review. *Chemical Engineering Research and Design, In Honour of Professor Ryszard Pohorecki on the Occasion of his 70th Birthday* 84, 543–552.
- Westerterp, K.R., Molga, E.J., 2004. No More Runaways in Fine Chemical Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 4585–4594.
- Zaldivar, J.M., Cano, J., Alós, M.A., Sempere, J., Nomen, R., Lister, D., Maschio, G., Obertopp, T., Gilles, E.D., Bosch, J., Strozzi, F., 2003. A general criterion to define runaway limits in chemical reactors. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 16, 187–200.
- Zheng, J.L., Wärnå, J., Salmi, T., Burel, F., Taouk, B., Leveueur, S., 2016. Kinetic modeling strategy for an exothermic multiphase reactor system: Application to vegetable oils epoxidation using Prileschajew method. *AIChE J.* 62, 726–741.