



## Analyse de l'emballage thermique d'un système chimique hybride non tempéré

Luc Véchet, Jean-Pierre Bigot, Wilfried Minko, Marc Kazmierczak, Patricia Vicot

### ► To cite this version:

Luc Véchet, Jean-Pierre Bigot, Wilfried Minko, Marc Kazmierczak, Patricia Vicot. Analyse de l'emballage thermique d'un système chimique hybride non tempéré. Nicolas Roche. XII Congrès de la Société Française de Génie des Procédés Pour relever les défis industriels du XXI siècle A la croisée des Sciences et des Cultures, Oct 2009, Marseille, France. Société Française de Génie des Procédés, 98, 7p., 2009, Récents Progrès en Génie des Procédés. <hal-00459588>

**HAL Id: hal-00459588**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00459588>**

Submitted on 24 Feb 2010

**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.



## Analyse de l'emballlement thermique d'un système chimique hybride non tempéré

VÉCHOT Luc<sup>(1)</sup>, BIGOT Jean-Pierre<sup>(2)</sup> \*, MINKO Wilfried<sup>(2)</sup>, KAZMIERCZAK Marc<sup>(3)</sup>, VICOT Patricia<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> HSL (Health and Safety Laboratory) Harpur Hill, Buxton, Derbyshire, SK17 9JN, UK

<sup>(2)</sup> ENSM-SE, Centre SPIN, Département GENERIC, 158, cours Fauriel 42023 SAINT-ETIENNE Cedex 2

<sup>(3)</sup> INERIS Parc Alata BP2 60550 VERNEUIL EN HALATTE

### Résumé :

Ce travail s'intéresse au "blow-down" (emballage thermique en présence d'un événement de sécurité) d'un système chimique non tempéré (30% CHP) soumis à un incendie. Il utilise une maquette à l'échelle 0,1 l. L'analyse des données post décomposition a montré que la vapeur présente est principalement un *produit* de la réaction. Toutes les expériences de blow-down ont présenté deux pics de pression, quel que soit le rapport A/V, ce qui est typique des systèmes *non tempérés*. Nous avons cependant constaté que la température maximale ( $T_{max}$ ) et la vitesse maximale de montée en température ( $\dot{T}_{max}$ ) sont sensibles à la taille de l'événement. Nous avons de plus observé une corrélation de type Antoine entre  $P_{max}$  et  $T_{max}$ , avec  $P_{max}$  plus faible que la pression d'équilibre. Cela montre que la cinétique de la décomposition de CHP est *sensible à la vaporisation de ses propres produits*. Pour le blow-down de CHP 30%, nous avons globalement identifié à la fois des caractéristiques communes avec ce qui se passe pour un système purement gazogène, et des différences importantes dues à l'influence de la vapeur formée.

### Descripteurs:

*emballage de réaction ; événement de sécurité ; système non tempéré ; hydroperoxyde de cumène (CHP)*

### I. Introduction

Le DIERS a introduit une classification pour les emballlements de réaction : systèmes tempérés ou non tempérés (avec purement vapogène et purement gazogène comme cas limites). Selon Huff (1982) ou Leung (1992), "the so-called tempering condition is achieved if the evaporative heat removal becomes equal to the reaction heat release". En conséquence, "the ERS device is able to control T ( $dT/dt = 0$ ) and P ( $dP/dt = 0$ ) at the set pressure". A l'inverse, "the ERS device is not able to control T ( $dT/dt \gg 0$ ) and P ( $dP/dt \gg 0$ ) at the set pressure" pour les systèmes hybrides non tempérés selon (Fischer *et al.*, 1992, chap. 6). On parle parfois aussi de "tempering" quand la vaporisation réduit la violence de l'emballlement sans toutefois contrôler la température (Leung, 1995).

La méthode DIERS a largement été développée et utilisée pour les systèmes tempérés. Une méthode a été proposée par (Leung et Fauske, 1987) pour les systèmes purement gazogènes. Mais très peu d'investigations ont été publiées sur les systèmes hybrides non tempérés (Kharasch *et al.*, 1951, Hare et Adams, 2001). Aucune méthode de dimensionnement qui prendrait en compte la présence de vapeur n'a été proposée, alors qu'il a été démontré que

\* Auteur à qui la correspondance devait être adressée : [bigot@emse.fr](mailto:bigot@emse.fr)

cette dernière modifie très fortement la taille de l'événement nécessaire (Véchet *et al.*, 2004, Véchet 2006 et Minko 2008). Même des discussions qualitatives manquent.

Les systèmes non tempérés sont sans doute moins nombreux que les systèmes tempérés. Ils sont par contre plus dangereux, précisément à cause de leur caractère non tempéré. Ils concernent en particulier les producteurs et les utilisateurs de peroxydes organiques.

Le présent travail vise donc à une meilleure compréhension du blow-down d'un tel système, en particulier sa sensibilité au rapport A/V. Il profite d'une maquette développée récemment (Véchet *et al.*, 2008). Des essais en cellule ouverte et en cellule fermée ont permis la comparaison avec la méthode DIERS.

## II. Conditions expérimentales

### II.1. Le matériel expérimental

Nous avons réalisé des tests en cellule ouverte et en cellule fermée dans un calorimètre adiabatique VSP2 selon l'approche DIERS. Nous avons aussi utilisé une maquette à l'échelle 0,1 l que nous avons développée récemment (Véchet *et al.*, 2008). Celle-ci permet de simuler un blow-down à l'échelle du laboratoire. Elle comporte une mesure en temps réel de la température, de la pression et de la masse évacuée à l'événement.

### II.2. Le système chimique

Comme substance instable, nous avons choisi l'hydroperoxyde de cumène (CHP, CAS N<sup>o</sup>: 80-15-9,  $T_{bp} = 116^{\circ}\text{C}$  à une pression de 20 mbar abs) et le 2,2,4-Triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (CAS N<sup>o</sup> 6846-50-0,  $T_{bp} = 280^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique) comme solvant. La décomposition produit principalement du méthane (.3 to .5 mole/mole), du DiMéthyl Benzyl Alcohol (.6 to .9 mole/mole), de l'acétophénone (.2 to .4 mole/mole), ainsi que du phénol et de l'acétone quand du cumène est présent ( $\approx .06$  mole/mole each) (Kharasch *et al.*, 1951). Le CHP nous a été livré sous forme d'une solution à 80 % w/w dans le cumène. Les concentrations que nous avons utilisées étaient donc 30%w/w CHP, 7.5 % cumène, 62.5 % solvant. On peut noter que le cumène est plus volatil que les autres composés ( $T_{bp} = xxx^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique). Ce mélange présenterait (en l'absence de décomposition) une pression de vapeur d'environ 0.8 bar à 250 °C. La concentration en CHP a été abaissée à 15 % en masse pour les essais en cellule fermée (risque d'explosion).

### II.3. Procédure et scénario

Le mélange est d'abord chauffé rapidement ( $\sim 5 \cdot 10^{-2}\text{C/s}$ ) jusqu'à la SADT + 5°C (85°C), puis soumis à une rampe de température ( $dT/dt = 0.0083^{\circ}\text{C/s}$  soit .5°C/min) qui simule l'exposition d'un réservoir partiellement calorifugé à un incendie jusqu'à la fin de la décomposition du CHP. Pour les essais de blow-down, la pression d'ouverture de l'événement est de 4,5 bar abs. La maquette est pourvue d'une ligne qui simule une « respiration » (feed-bleed system) pour laquelle  $A/V \approx 10^{-4} \text{ m}^{-1}$ . Cette ligne est ouverte pendant tout l'essai.

## III. Résultats expérimentaux

### III.1 Essai en cellule fermée (Etchells *et al.* 1998, Leung 2003)

Tableau 1 : conditions de l'essai en cellule fermée et principaux résultats

Concentration CHP	15% masse	masse initiale (g)	52,6 g
taux de remplissage (%)	52,4 %	Pini	1,0 bar
$T_{\max}$	250°C	$P_{\max}$	28,0 bar
$(dT/dt)_{\max}$	5,36°C/s	$(dP/dt)_{\max}$	1,95 bar/s
		$P_{\text{end}}$ après refroidissement	10,4 bar

La pression finale qui apparaît sur le tableau 1 et la figure 1 ( $P_{\text{end}} = 10.4$  bar) montre clairement qu'il y a formation de gaz incondensables pendant la décomposition. Pour estimer

la pression de vapeur pendant le refroidissement post décomposition, nous avons fait deux hypothèses grossières : la vapeur est complètement condensée à  $T_{end}$  et les gaz non condensables ne sont pas solubles dans la phase liquide. Dans ces conditions, la pression de vapeur obéit à une loi d'Antoine entre 100 °C et 242 °C ( $T_{max}$ ). Cela montre que la pression de vapeur contribue pour 10.4 bar à  $P_{max}$ , ce qui est considérable pour un système supposé non tempéré ! Les gaz non condensables y contribuent pour 16 bar.

La pression de vapeur est voisine de 4 bar à 150°C après la décomposition, alors que la pression totale (air emprisonné + incondensables générés + vapeurs générées) n'est que de 1,4 bar à la même température avant la décomposition (fig. 1). Cela signifie que la pression de vapeur est essentiellement due aux *produits* de la décomposition. Il est donc nécessaire de vérifier la présence éventuelle de vapeur lors de l'emballage d'un système inconnu non seulement avant qu'il ait atteint son paroxysme, mais aussi après qu'il soit terminé.

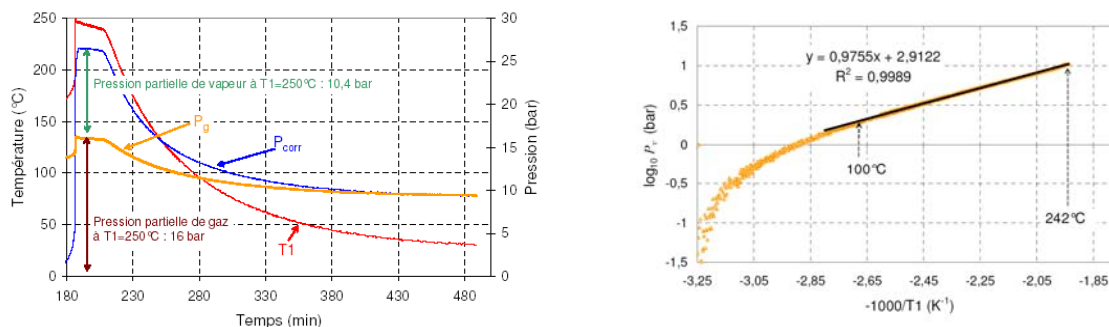


Figure 1 : Test en cellule fermée : 15% CHP dans 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate

### III.2 Tests en cellule ouverte

Nous avons réalisé de tels essais pour quatre valeurs de la pression initiale d'azote. La figure 2 montre que  $T_{max}$  est sensible à  $P_{ini}$  dans toute la gamme de pression (1 bar - 26 bar) ce qui résulte du fait que plus d'énergie est consommée par la vaporisation lorsque la pression est basse. Cette sensibilité est beaucoup plus prononcée entre 1 bar and 4.5 bars. C'est un moyen de mesurer l'influence de la vaporisation sur la température de réaction, et donc sur la cinétique chimique. La vaporisation consomme assez d'énergie pour pouvoir affirmer que la température ne pourra pas dépasser 250°C si la pression ne dépasse jamais 2 bar abs.

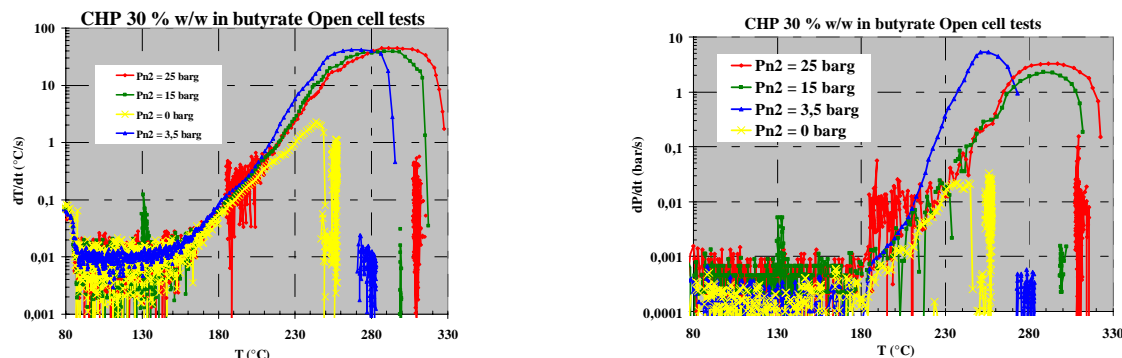


Figure 2 : Essais en cellule ouverte sur l'enceinte de 4 litres pour 4 pressions initiales

### III.3 Essais blow-down (échelle 0.1 l) avec des mesures de P(t), T(t) et m(t)

L'évent de respiration ( $A/V \# 10^{-4} \text{ m}^{-1}$ , ce qui correspond à un orifice de 1 mm pour un réacteur de 10 l) et la ligne d'évent de sécurité ( $10^{-3} < A/V < 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ ) sont installés au préalable. Puis le mélange réactionnel est introduit dans la cellule de test et la simulation d'incendie peut débuter. Un essai dure environ trois heures. La figure 3 montre l'évolution temporelle typique de la température et de la pression. Le blow-down lui-même dure environ une minute. L'écoulement à travers l'évent peut se poursuivre environ une minute supplémentaire ainsi qu'illustré sur la Figure 4.

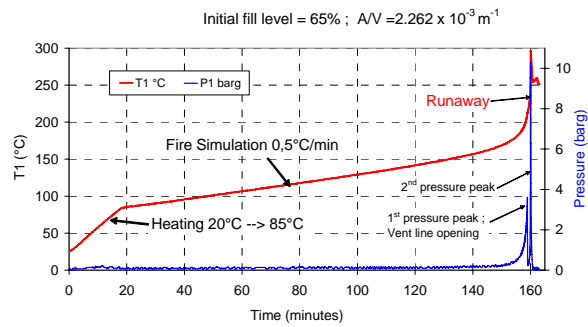


Figure 3 : Déroulement global d'un essai blowdown

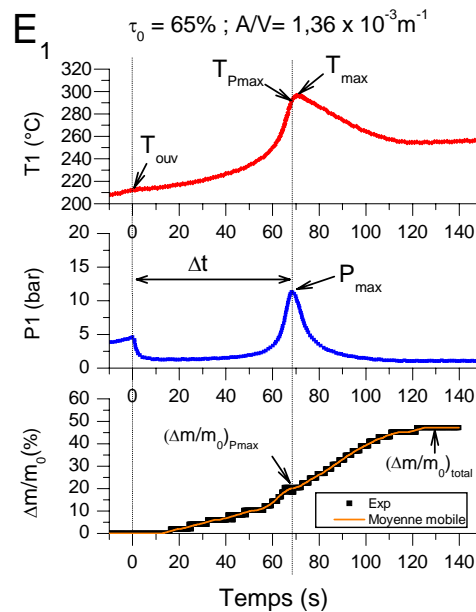


Figure 4 : Déroulement d'un blowdown – Zoom après l'ouverture de l'évent ( $t = 0$  à l'ouverture de l'évent).

L'objectif était que tous les essais soient aussi similaires que possible jusqu'à l'ouverture de l'évent. L'évent de sécurité s'ouvre à une pression choisie  $P_s$  (4,5 bar). La température d'ouverture d'évent correspondante  $T_s$  a varié dans une plage de 209-224 °C en fonction des légères variations du rapport  $A/V$  de la ligne de respiration.

Nous avons essentiellement modifié le rapport  $A/V$  ( $10^{-3} < A/V < 2,4 \cdot 10^{-3}$ ) et le taux de remplissage initial (53, 68 et 80 %). Tous les essais ont montré une chute rapide de la pression à l'ouverture de l'évent, sans chute correspondante de la température, puis un second pic de pression quand la vitesse de réaction est à son maximum. (fig 4). Cela signifie que la température n'est pas (directement) contrôlée par la pression, ce qui est typique d'un système non tempéré (Fischer *et al.*, 1992).

Cependant, la figure 5 montre que la vitesse d'augmentation de la température ( $\dot{T}$ ) présente une discontinuité à l'ouverture de l'évent (autour de  $T = 210$  °C). Plus le rapport  $A/V$  est grand (donc plus la chute de pression à l'ouverture de l'évent est grande), plus cette discontinuité est grande. Cela démontre qu'il y a déjà présence de vapeur à ce niveau d'avancement de la réaction. Augmenter le rapport  $A/V$  ( et donc diminuer la pression moyenne durant le blow-down) conduit à une diminution de la vitesse maximale de montée en température  $T_{max}$  et de la température maximale  $T_{max}$  (fig. 5). Ceci est très similaire à l'effet de la diminution de la pression initiale d'azote ( $P_{ini}$ ) lors des essais en cellule ouverte (fig. 2).

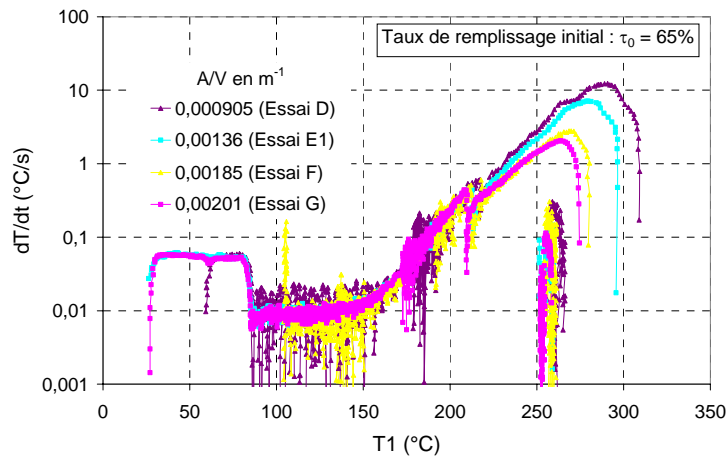


Figure 5 :  $dT/dt = f(T1)$  pour un taux de remplissage de 65%

La figure 6 montre que la pression maximale ( $P_{max}$ ) ainsi que la vitesse maximale de montée en pression  $(dP/dt)_{max}$  diminuent quand le rapport  $A/V$  augmente, sans influence détectable du taux de remplissage initial. Notons que la cellule a gonflé durant l'essai A, induisant une incertitude sur le rapport  $A/V$  correspondant.

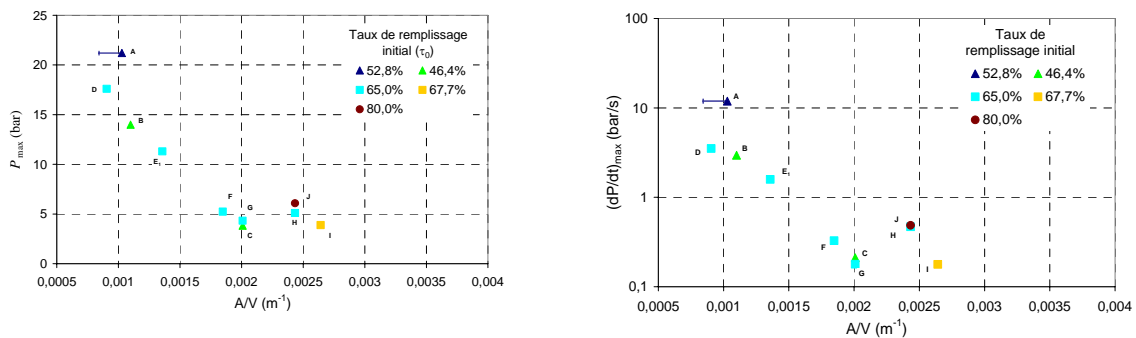


Figure 6 :  $P_{max} = f(A/V, \tau_0)$  et  $(dP/dt)_{max} = f(A/V, \tau_0)$

La figure 7 montre qu'il existe une corrélation de type "loi d'Antoine" entre la pression et la température turnaround ( $P_{max}$  et  $T_{max}$ ) quel que soit le taux de remplissage (entre 46 et 80 %) et le volume de la cellule (entre 110 et 130  $10^{-6}$  m<sup>3</sup>). A la seule température comparable ( $T = 242^\circ\text{C}$ ,  $-1000/T \sim -1,9$ ), cette pression est très inférieure à la pression de vapeur obtenue dans les essais en cellule fermée avec CHP 15 % en masse (fig. 1). Cela signifie que cette pression ne résulte pas d'un équilibre liquide/vapeur. L'absence d'influence du taux de remplissage initial et du volume de la cellule pourrait signifier que cette corrélation est (au moins partiellement) due à des cinétiques de vaporisation. C'est un signe supplémentaire de l'importance de l'influence de la vaporisation sur le blow-down.

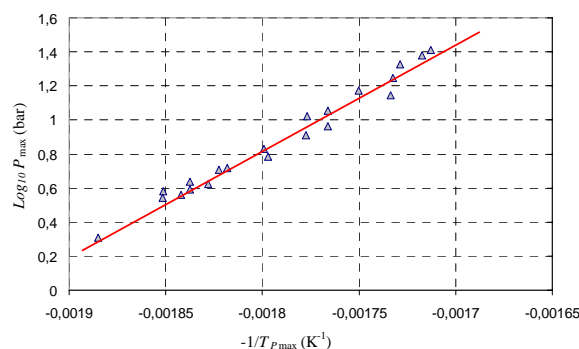


Figure 7 : Corrélation de type loi d'Antoine entre  $P_{max}$  et  $T_{max}$



## IV. Conclusions

L'approche DIERS (cellule ouverte / cellule fermée) montre que la décomposition de CHP produit des *gaz incondensables* mais que la *vaporisation* a aussi un effet significatif sur  $T_{\max}$  et  $\dot{P}_{\max}$ , surtout à basse pression. CHP est donc un système *hybride*. L'analyse des données après décomposition montre que les *vapeurs sont essentiellement des produits* de la réaction. Elles sont donc plus facilement détectables *après* la fin de la décomposition.

Les essais blow-down sont presque reproductibles ( $209\text{ °C} < T_s < 224\text{ °C}$ ). Quel que soit le rapport A/V, ils ont tous donné lieu à deux pics de pression, comportement typique des systèmes *non tempérés*. L'ouverture de l'événement conduit à une diminution de la vitesse d'augmentation de la température ( $\dot{T}$ ). Nous relevons toutefois que la température maximale ( $T_{\max}$ ) et la vitesse maximale de montée en température ( $\dot{T}_{\max}$ ) sont sensibles à la taille de l'événement. La décomposition étudiée est donc sensible à la décomposition de produits de la réaction. La vaporisation conduit à une corrélation de type loi d'Antoine entre  $P_{\max}$  et  $T_{\max}$  qui ne correspond pas à un équilibre. Le comportement du système réactionnel lors des essais blow-down a donc des caractéristiques communes avec les systèmes purement gazogènes. Deux éléments sont cependant très différents :

- ❖ plus le rapport A/V est important, plus la diminution de  $\dot{T}$  est importante après l'ouverture de l'événement (compatible avec une influence de la vaporisation sur le bilan d'énergie).
- ❖ La corrélation observée entre la température et la pression au turnaround ne devrait pas exister pour un système purement gassy.

De nombreux compléments à cette étude seraient intéressants afin d'approcher une meilleure compréhension du déroulement du blow-down des systèmes non tempérés :

- ❖ ajouter une mesure instantanée de volume évacué (gaz incondensables),
- ❖ étudier d'autres systèmes non tempérés pour identifier ce qui est spécifique à CHP dans cette étude. Des essais avec des systèmes chimiques produisant moins de vapeur seraient particulièrement intéressants,
- ❖ réaliser des essais avec les mêmes systèmes chimiques sur des réacteurs de plus grand volume pour valider du changement d'échelle (scale-up),
- ❖ discuter du dimensionnement des événements à partir de ces expériences : de combien les méthodes classiques sont elles en excès ? Quelle est l'origine de cet excès ?

## Nomenclature

A/V:	rapport aire d'événement sur le volume du réacteur	(m <sup>-1</sup> )
m:	masse réactionnelle continue dans la cellule	(kg)
P:	pression absolue dans la cellule	(bar)
T:	température de la masse réactionnelle	(°C)
T <sub>bp</sub> :	température d'ébullition à pression ambiante	(°C)
α :	fraction de volume libre (1 – taux de remplissage)(-)	

## Indices :

ini:	au le début d'un essai
max:	au paroxysme de la réaction (= au turn-around)
end:	à la fin de l'essai
s:	à la pression d'ouverture de l'événement.



## **Références**

- Etchells J.C, Snee T.J., Wilday A.J., March 1998, Relief System Sizing for Exothermic Runaway: the U.K HSE strategy, Health and Safety Executive, Health and Safety Laboratory, U.K.
- Fischer H.G., Forrest H.S., Grossel S.S., Huff J.E., Muller A.R., Norhona J.A., Shaw D.A., Tilley B.J., 1992, AIChE DIERS, 345 East, 47th street, New York
- Hare, J.A., Adams W.D., 2001, Evaluation of the UN vent sizing method for organic peroxide portable tanks, Proceedings of IChemE Hazards XVI Symposium, Nov 2001, pp.133-146, IChemE ISBN 0-85295-441-7.
- Huff J.E., 1982, Emergency venting requirements, Plant/Operation Progress, Vol. 1, n° 4, pp. 211-229
- Kharasch M.S., Fono A., Nudenberg W., 1951, The chemistry of hydroperoxides. VI. The thermal decomposition of a-cumyl hydroperoxide, J. Org. Chem., Vol. 16, pp. 113-127
- Leung J. C., Fauske H. K., 1987, Runaway System Characterization and Vent sizing Based on DIERS Methodology, Plant/Operations Progress, Vol 6. n°2; pp.77-83
- Leung J. C., 1992, Venting of runaway reactions with gas generation, AIChE J., Vol. 38 , n° 5, pp. 723-732
- Leung J. C., 1995, Simplified vent sizing methods incorporating two-phase flow, Int. Symp. on Runaway Reactions and Pressure Relief Design; edited by G.A. Melhem and H.G. Fisher; Boston, Mass. USA, August 2-4, 1995
- Leung J.C, 2003, Chemical Process Relief Design Seminar, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- Minko Wilfried, Emballlements thermiques de réactions : Etude des méthodes de dimensionnement des événements de sécurité applicables aux systèmes hybrides non tempérés, thèse de doctorat de l'ENSMSE, Spécialité Génie des Procédés, soutenue le 18 décembre 2008.
- Véchet L., Bigot J.-P., Kazmierczak M., Vicot P., 2004, Runaway reaction: validating a less overestimating vent sizing method. AIChE Annual Meeting, Cincinnati, OH, USA, Oct 30 - Nov 4, 2004
- Véchet Luc, Sécurité des procédés ; emballement de réaction ; dimensionnement des événements de sécurité pour systèmes « gassy » ou hybrides non tempérés; thèse de doctorat de l'ENSMSE, Spécialité Génie des Procédés, soutenue le 8 décembre 2006
- Véchet L., Bigot J.-P., Testa D., Kazmierczak M., Vicot P., 2008, Runaway reaction of non tempered chemical systems: Development of a similarity vent sizing tool at laboratory scale, J. Loss Prev. Proc. Ind., 21, 359-366