



HAL
open science

**Sécurité des procédés. Emballément de réaction.
Dimensionnement des événements de sécurité pour systèmes
gassy ou hybrides non tempérés : outil, expériences et
modèle**

Luc Véchet

► **To cite this version:**

Luc Véchet. Sécurité des procédés. Emballément de réaction. Dimensionnement des événements de sécurité pour systèmes gassy ou hybrides non tempérés : outil, expériences et modèle. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006. Français. NNT : . tel-00136503

HAL Id: tel-00136503

<https://theses.hal.science/tel-00136503>

Submitted on 14 Mar 2007

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.

N° d'ordre : 423 GP

THÈSE
présentée par

Luc VÉCHOT

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

Sécurité des procédés ; Emballément de réaction
Dimensionnement des événements de sécurité pour systèmes gassy ou hybrides
non tempérés : outil, expériences et modèle

Soutenue à Saint-Étienne le 8 décembre 2006

Membres du jury

Président :	Joseph	LIETO	ISTIL – UCB Lyon 1
Rapporteurs :	André Francis	LAURENT STOESSEL	INP Lorraine EPF Lausanne
Examineurs :	Jean-Louis Christian Marc Pierre	GUSTIN HOFF KAZMIERCZAK LAURENT	RHODITECH SANOFI AVENTIS INERIS LAGEP – UCB Lyon 1
Directeur de thèse :	Jean-Pierre	BIGOT	ENSM – SE

● **Spécialités doctorales :**

**SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
MECANIQUE ET INGENIERIE
GENIE DES PROCEDES
SCIENCES DE LA TERRE
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES
INFORMATIQUE
IMAGE, VISION, SIGNAL
GENIE INDUSTRIEL
MICROELECTRONIQUE**

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
B. GUY Maître de recherche
J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
E. TOUBOUL Ingénieur
O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
P. BURLAT Professeur – Centre G2I
Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

● **Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat** (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	MR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 2	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DELAFOSSÉ	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Informatique	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LE COZE	Jean	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	MA1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
TRAN MINH	Cahn	MR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	Françoise	CR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	CR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 1	Professeur 1 ^{ère} catégorie
PR 2	Professeur 2 ^{ème} catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR 1	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
ICM	Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

A Lucien Véchot, mon père

« Fais de ta vie un rêve, et d'un rêve, une réalité. »

ANTOINE DE SAINT-EXUPERY



REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements à Jean-Pierre Bigot, mon *super* directeur de thèse, pour m'avoir remarquablement encadré. Merci pour son soutien, sa grande sympathie, sa grande humanité, son sens de l'écoute, sa disponibilité et sa confiance sans faille. Merci de m'avoir appris à « chercher la petite bête » (je n'aurais jamais pensé dire merci pour ce genre de chose !) et à avoir l'esprit critique. Merci pour tous les moments agréables passés ensemble au labo mais également lors de nos déplacements (Bâle, Cincinnati et Londres). J'ai beaucoup appris à ses côtés. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère amitié.

Merci à Michel Cournil et Gérard Thomas, directeurs successifs du centre SPIN, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Merci aux techniciens du centre SPIN : Alain Lallemand (pour m'avoir fourni des solutions quand bien même Mc Gyver aurait jeté l'éponge), Richard Drogo (pour ton aide et ta disponibilité) et Fabien Chauvy (pour ton aide et pour ton rôle de fournisseur suppléant en raccords Swagelok).

Merci à Daniele Testa et Claudia Noguera, stagiaires au centre SPIN en 2005 et amis, pour leur aide et leur gentillesse.

Merci à messieurs Francis Stoessel et André Laurent (dont le dernier livre m'a fait office de livre de chevet pendant de très long mois !) d'avoir accepté la charge de rapporteurs pour ces travaux. C'est un honneur pour moi.

Merci à Patricia Vicot et Marc Kazmierczak de l'INERIS pour la confiance qu'ils ont accordé à notre équipe de recherche et pour les moments très agréables passés ensemble et enfin pour les encouragements qu'ils m'ont toujours apportés ! Un merci tout particulier à Patricia pour les essais en réacteur 10 litres : *j'en rêvais ... Patricia l'a fait !*

Merci à Pierre Laurent d'avoir accepté l'invitation pour faire partie de mon jury. Merci de m'avoir donné, lors de mon DEA, l'envie de faire de la recherche. Merci de m'avoir donné ma chance. Qu'il trouve ici l'expression de mon affection et de mon amitié.

Merci à Jean-Louis Gustin et Christian Hoff d'avoir fait partie du jury. Merci également pour les divers échanges que nous avons eus au cours de ma thèse. Vos encouragements, vos conseils et l'intérêt que vous avez portés à mes travaux m'ont été très utiles pour mener à bien ce projet.

Merci à Joseph Lieto d'avoir été président de mon jury. Je tiens particulièrement à lui exprimer ma sincère reconnaissance pour m'avoir dit, il y a quatre ans : « Mr Véchet ! C'est dans la souffrance que l'on se réalise ». J'ai pu le vérifier ! Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir donné ma chance.

Merci à toute l'équipe de SPIN pour leur bonne humeur, et en particulier : Philippe Breuil, Andrée-Aimée Fournier-Toucas, Jean Michel Herri, Frédéric Gruy.

Merci à mes compagnons de galère, l'ensemble des doctorants et néo-docteurs de SPIN pour les bons moments partagés, en particulier : Kamal Berrada (c'était très cool de partager le même bureau), Wilfried Minko (bonne chance pour la suite !), Abdelah Touil, Marc Kamionka.

Un clin d'œil tout particulier au groupe de musique, dans lequel j'ai pu évoluer en tant que chanteur guitariste, qui n'a vécu qu'une année (malgré son succès indéniable) : *DIWAN* (une production 100% labo). On se souviendra à jamais de ses reprises : *Rude Boy*, *No Woman No Cry*, *Nothing Else Matter*, *Redemption Song*, *Tout le Bonheur du Monde*, *Allez les Verts* et j'en passe... A tous ceux qui ont participé à cette aventure un grand merci : Myriam Darbouret (piano), Fabien Chauvy (guitare), Jérôme Corvisier (basse), Sandra Jacquier (tambourin), Duc NGuyen Hong (mixage et bières), Nicolas Tonnet (batterie), Ana Cameirao (chant, piano et djembé).

J'ai trouvé en arrivant à Saint-Étienne une deuxième famille (que je nomme « ma famille métropolitaine »). Merci à tous ses membres pour les bons moments passés ensemble (repas, fête, mariage, soirée rhum – rougail saucisses, soirée mauvais goût) : Cécile et Johan Bertrand, Nicolas Tonnet, Edwige Jamaux, Guillaume et Cathie Bès, Ana Cameirao, Frédéric Duault, Maryline Roumanie, Uttah et Molly.

Merci à toute ma famille : qu'ils trouvent dans ces quelques lignes l'expression de mon amour profond. En particulier merci à trois de mes sœurs Esther, Marie-Pierre et Gabrielle pour n'avoir jamais douté et pour leur soutien inconditionnel. Merci à Cyril, mon cousin, d'avoir été là pour me soutenir et m'encourager.

Je remercie du fond du cœur Erick et Ghislaine Colinet de m'avoir adopté dès mon arrivée en métropole. Erick, merci pour tes fous rires permanents qui sont très utiles en période de rédaction : tu as été ma soupape de sécurité.

Merci à Simone Lai-Kam-Sing pour son soutien et sa gentillesse.

Enfin (le meilleur pour la fin), merci à celle qui partage ma vie depuis quelques années : *Jessica Hoarau*. Merci pour ton amour, ton aide, ton soutien, ta présence, ta

confiance, ton humour et ta patience pendant la rédaction. Que tu trouves ici l'expression de mon profond amour et de ma reconnaissance.

« Gét ek lo zyé, fini ek lo kér »

Mi té préten pa

Ek zoizo en fér moin la sot la mér

Cozman gramoun la té mon dada :

« Ti hache y coupe gros bois »



Table des Matières

INTRODUCTION	1
PARTIE A : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I. EMBALLEMENTS DE REACTION ET EVENTS DE SECURITE	7
I.1 Définitions de l'emballage thermique de réaction	7
I.2 L'événement de sécurité	8
II. DIMENSIONNEMENT D'EVENT : L'APPROCHE DIERS	11
II.1 Présentation du Design Institute for Emergency Relief Systems (DIERS).....	11
II.2 Méthodologie DIERS.....	12
III. ETAT DE L'ART DES METHODES DE DIMENSIONNEMENT POUR LES SYSTEMES NON TEMPERES	19
III.1 Modèles pour le contenu du réacteur.....	19
III.2 Modèles d'écoulements diphasiques	21
III.3 Méthodes de dimensionnement pour systèmes gazogènes	24
III.4 Méthodes de dimensionnement pour systèmes hybrides	36
IV. METHODES DE DIMENSIONNEMENT EN SIMILITUDE	43
IV.1 Principe	43
IV.2 Une méthode en similitude : la méthode ONU 10 litres	44
IV.3 Validité du critère A/V.....	45
V. CONCLUSION : NOTRE DEMARCHE	47
PARTIE B : ÉTUDE EXPERIMENTALE	51
I. MAQUETTE A 0,1 LITRE	53
I.1 L'outil de base : le VSP2 et les améliorations	53
I.2 Ajout des lignes d'événement.....	57
I.3 Ajout du système de mesure de masse évacuée	68
I.4 Description d'un essai blowdown	72
I.5 Limites d'utilisation de l'outil et points à améliorer.....	74
II. ETUDE DU SYSTEME HPOC + SOLVANT	83

II.1	<i>Système réactionnel et scénario de décomposition</i>	83
II.2	<i>Essais avec le calorimètre VSP2 d'origine</i>	86
II.3	<i>Essais en similitude avec la maquette à 0,1 litre</i>	92
III.	CONCLUSIONS DE L'ETUDE EXPERIMENTALE	109
	PARTIE C : DISCUSSION / VALIDATION	113
I.	CARACTERISATION DU SYSTEME REACTIONNEL	115
I.1	<i>Utilisation de la méthode DIERS</i>	115
I.2	<i>Analyse des essais en calorimètre VSP2</i>	119
I.3	<i>Analyse des essais blowdown avec la maquette à 0,1 litre</i>	125
I.4	<i>Origine du caractère hybride</i>	129
I.5	<i>Conclusions sur le système réactionnel</i>	134
II.	CONSTRUCTION D'UN MODELE GASSY ET ANALYSE DES PHENOMENES MIS EN JEU LORS D'UN BLOWDOWN	137
II.1	<i>Description du modèle</i>	137
II.2	<i>Détermination des conditions à l'ouverture de l'évent</i>	144
II.3	<i>Description d'un essai de référence</i>	146
II.4	<i>Sensibilité aux paramètres</i>	154
II.5	<i>Influence du Terme WP_{v_i} sur l'évolution en température</i>	164
II.6	<i>Conclusion à propos du modèle gassy</i>	165
III.	CONFRONTATION MODELE / EXPERIENCES AVEC HPOC	167
III.1	<i>Analyse qualitative des essais avec la maquette à 0,1 litre</i>	167
III.2	<i>Influence de la vapeur sur la cinétique</i>	170
III.3	<i>Conclusion sur la compréhension du blowdown</i>	171
IV.	DIMENSIONNEMENT AVEC LES METHODES DE LA LITTERATURE : DETERMINATION DES HYPOTHESES SURDIMENSIONNANTES	173
IV.1	<i>Dimensionnement avec les méthodes gassy</i>	173
IV.2	<i>Détermination des facteurs surdimensionnants : méthode</i>	176
IV.3	<i>Contribution de chaque hypothèse au surdimensionnement</i>	178
IV.4	<i>Conclusion sur l'origine du surdimensionnement DIERS</i>	183

V. VALIDATION DE LA MAQUETTE A 0,1 LITRE ET DE LA METHODE ASSOCIEE	185
V.1 <i>La maquette à 0,1 litre respecte-t-elle le principe de similitude ?.....</i>	185
V.2 <i>Validation expérimentale en réacteur ONU 10 litres</i>	192
V.3 <i>Conclusion sur la validité de la méthode</i>	203
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	205
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	213
ANNEXE.I ESSAIS AVEC LA MAQUETTE A 0,1 LITRE.....	219
ANNEXE.II MESURES CALORIMETRIQUES REALISEES A L'INERIS.....	227
ANNEXE.III CALCULS UTILISES.....	231
ANNEXE.IV CARACTERISATION DU SYSTEME REACTIONNEL.....	233
ANNEXE.V ANNEXE 5 DU « MANUEL ONU D'EPREUVES ET CRITERES »...	235

Glossaire

ARSST :	Calorimètre adiabatique de réaction : Advanced Reactive Screening Tool.
Blowdown :	Détente et vidange partielle d'un réacteur (réservoir) à travers son évent de sécurité.
Bubbly (régime) :	Régime hydrodynamique dans le réacteur pendant le fonctionnement de l'évent caractérisé par la formation de petites bulles au sein du liquide.
Churn turbulent (régime) :	Régime hydrodynamique caractérisé par la formation de grosses bulles qui se déforment sous l'action du mouvement.
DIERS :	Design Institute for Emergency Relief System.
Disque de rupture :	Dispositif de protection constitué d'une membrane qui se rompt pour évacuer la surpression dans le réacteur siège d'un emballement de réaction.
Emballement de réaction :	Perte de contrôle de la température d'une installation contenant une substance chimique ou un milieu réactionnel accompagné d'une augmentation de pression.
Event de respiration : (Feed bleed system)	Organe qui sert à maintenir la pression constante lors des opérations de remplissage ou de vidange des capacités industrielles.
Gassy, Gazogène (système) :	Système réactionnel pour lequel la pressurisation de l'enceinte est uniquement liée à la production de gaz incondensables.

HEM :	Homogeneous Equilibrium Model : modèle d'écoulement diphasique homogène à l'équilibre.
Homogène (régime) :	Régime hydrodynamique tel que la phase gazeuse reste immobile au sens de la phase liquide. Il en résulte que la composition en phase gaz/vapeur à l'évent est la même que dans le réacteur.
HPOC :	Hydroperoxyde de cumène (en anglais CHP : Cumene Hydroperoxide).
Hybride (système) :	Système réactionnel pour lequel la pressurisation de l'enceinte est liée à la fois à la production de gaz incondensables et de vapeur.
Level swell :	Phénomène de gonflement du volume du mélange réactionnel dans le réacteur à cause du gaz (ou de la vapeur) qu'il contient.
Ligne d'évent de sécurité :	Élément de la maquette à 0,1 litre permettant de simuler l'évent de sécurité.
Ligne de respiration :	Élément de la maquette à 0,1 litre permettant de simuler un événement de respiration.
Maquette à 0,1 litre :	Outil de dimensionnement en similitude construit au cours de cette thèse basé sur le calorimètre adiabatique VSP2.
Non tempéré (système) :	Système réactionnel pour lequel la pression n'a pratiquement pas d'influence sur la température et ne permet donc pas le contrôle de la vitesse de réaction.
Réacteur ONU 10 litres :	Méthode en similitude préconisée dans le dimensionnement des événements pour le transport des peroxydes organiques.

Similitude (méthode en) :	Méthode qui tente de reproduire expérimentalement l'ensemble des phénomènes mis en jeux à grande échelle en s'appuyant sur l'analyse dimensionnelle.
Tempéré (système) :	Système réactionnel pour lequel maîtriser la pression permet de maîtriser la température, et donc la cinétique de la réaction.
Tempering :	Voir tempéré.
Turnaround :	Moment auquel a lieu le maximum de pression lors du blowdown ($dP/dt = 0$).
Vapour, Vapogène : (système)	Système réactionnel pour lequel la pressurisation de l'enceinte est due à la production de vapeur.
VSP2 :	Calorimètre adiabatique Vent Sizing Package 2.

Nomenclature

A :	Aire de l'évent de sécurité (m^2)
A_R :	Section du réacteur (m^2)
C :	Paramètre cinétique pré-exponentiel (s^{-1})
C_D :	Coefficient de décharge
C_0 :	Paramètre utilisé dans les corrélations de level swell pour tenir compte des effets bidimensionnels.
C_p :	Capacité calorifique massique du liquide ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
E_a :	Energie d'activation de la réaction chimique ($J/mole$)
G :	Flux massique d'évacuation à l'évent ($kg/m^2.s$)
h_{lv} :	Enthalpie spécifique de vaporisation (J/kg)
j_g, j_l :	Flux volumiques apparents du gaz et du liquide (m/s)
j_{gl} :	Vitesse de glissement local (m/s)
$j_{g\infty}$:	Flux volumique apparent du gaz en haut du mélange diphasique (m/s)
K_{mod} :	Masse totale de gaz produite par unité de masse réactionnelle (kg_{gaz} / kg)
m :	Masse totale dans le réacteur (kg)
\dot{m} :	Débit massique (kg/s)
m_g :	Masse de gaz (kg)
\dot{m}_g :	Vitesse spécifique de production de gaz ($kg_{gaz}. kg_{mélange}^{-1} . s^{-1}$)
m_t :	Masse de l'échantillon dans le calorimètre (kg)
m_0 :	Masse initiale de mélange réactionnel (kg)
M_{wg} :	Masse molaire du gaz ($kg/mole$)
n :	Paramètre cinétique
P :	Pression (bar)

P_{am} :	Pression atmosphérique (bar)
P_e :	Pression totale dans l'enceinte de confinement du calorimètre (bar)
P_{MAP} :	Pression de service dans le réacteur (bar) ; « timbre »
P_s :	Pression à l'ouverture de l'évent (bar)
P_1 :	Pression dans la cellule de test du calorimètre VSP2 (bar)
P_2 :	Pression dans l'enceinte de confinement du calorimètre VSP2 (bar)
\dot{q} :	Vitesse spécifique de production d'énergie due à la réaction chimique ($J.kg^{-1}.s^{-1}$)
$\dot{Q}_{incendie}$:	Puissance apportée par un incendie (W)
r :	Paramètre cinétique
T :	Température du mélange réactionnel dans le réacteur ($^{\circ}C$)
T_e :	Température du gaz dans l'enceinte ($^{\circ}C$)
T_{ouv} :	Température du mélange réactionnel à l'ouverture de l'évent ($^{\circ}C$)
T_{max} :	Température maximale du mélange réactionnel ($^{\circ}C$)
$(T)_{m_g max}$:	Température de l'échantillon à laquelle la vitesse de production de gaz est maximale lors d'un essai en cellule ouverte ($^{\circ}C$).
T_{Pmax} :	Température du mélange réactionnel au turnaround ($^{\circ}C$)
T_{set} :	Température de tempering ($^{\circ}C$)
T_1 :	Température du liquide dans la cellule de test du calorimètre VSP2 ($^{\circ}C$)
T_2 :	Température du four de garde du calorimètre VSP2 ($^{\circ}C$)
u_{∞} :	Vitesse ascensionnelle terminale de montée d'une bulle de gaz dans un liquide (m/s)
V :	Volume du réacteur ou de la cellule (m^3)
V_e :	Volume disponible pour le gaz lors d'un test en cellule ouverte (m^3)
V_g :	Volume de gaz (m^3)
v :	Volume spécifique du mélange réactionnel (m^3/kg)

v_g, v_l :	Volumes spécifiques du gaz et du liquide (kg/m ³)
v_i :	Volume spécifique de mélange réactionnel à l'entrée de l'évent (m ³ /kg)
v_{vl} :	Différence des volumes spécifiques entre la phase vapeur et la phase liquide (m ³ /kg)
W :	Débit massique d'évacuation à l'évent (kg/s)
X :	Degré d'avancement de la réaction (-)
X_{ouv} :	Degré d'avancement de la réaction à l'ouverture de l'évent(-)
x_{gi} :	Titre massique de gaz à l'entrée de l'évent (-)

Grecques

α :	Fraction volumique de gaz + vapeur (taux de vide) (-)
$\bar{\alpha}$:	Fraction volumique moyenne de gaz + vapeur (taux de vide moyen) (-)
α_i :	Fraction volumique de gaz + vapeur (taux de vide) à l'entrée de l'évent (-)
$\bar{\alpha}_{DES}$:	Fraction volumique moyenne de gaz + vapeur (taux de vide moyen) nécessaire au désengagement total (-).
α_∞ :	Fraction volumique de gaz + vapeur au sommet du mélange diphasique (taux de vide) (-)
ΔHr :	Enthalpie de réaction (J/mole)
Δm :	Masse réactionnelle évacuée (kg)
Δt :	Intervalle de temps entre l'ouverture de l'évent et le deuxième pic de pression (s)
ρ :	Masses volumiques du mélange réactionnel (kg/m ³)
ρ_g, ρ_l :	Masses volumiques du gaz et du liquide (kg/m ³)
ρ_i :	Masse volumique du mélange réactionnel à l'entrée de l'évent (kg/m ³)
τ_0 :	Taux volumique de remplissage du réacteur avant le blowdown (-)

INTRODUCTION

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de recherches dans le domaine de la sécurité des procédés. Elle est consacrée à l'étude des méthodes de dimensionnement des événements de sécurité destinés à protéger les réacteurs des conséquences d'un emballement de réaction. Les emballements de réaction et le dimensionnement d'événement sont de nouveaux domaines de recherches au laboratoire SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.

Contexte et objectifs de la thèse

L'emballement de réaction chimique est un phénomène redouté des industriels de la chimie. L'installation d'un dispositif de sécurité de type événement (soupape ou disque de rupture) sur le réacteur permet de protéger celui-ci des risques d'explosion. L'aire de l'événement est un facteur déterminant dans l'efficacité de celui-ci.

Les méthodes de dimensionnement des événements ont pendant longtemps été basées sur l'hypothèse de l'écoulement monophasique (liquide ou gaz) à l'événement. Ces méthodes ont mené au sous dimensionnement des surfaces d'événement. Sous l'impulsion du Design Institute for Emergency Relief Systems (DIERS), des méthodes de dimensionnement prenant en compte le caractère diphasique de l'écoulement dans l'événement et basées sur des mesures en calorimètre adiabatique à l'échelle du laboratoire ont été bâties.

Notre étude bibliographique des méthodes de dimensionnement d'événement et nos rencontres avec les industriels concernés par le dimensionnement d'événement ont mis en évidence les éléments suivants :

- les méthodes de calcul d'événement proposées par le DIERS pour les systèmes réactionnels dits non tempérés (systèmes gassy ou hybrides : peroxydes par exemple) sont surdimensionnantes (de parfois un ordre de grandeur !),
- peu de recherches sont consacrées aux systèmes non tempérés. Peu d'essais d'emballement de réaction de systèmes produisant des gaz incondensables avec ouverture d'événement sont disponibles dans la littérature,
- parallèlement aux méthodes DIERS, des méthodes de dimensionnement basées sur le principe de similitude donnent des résultats plus réalistes. La méthode 'ONU 10 litres', moins répandue que la méthode DIERS, est imposée par la réglementation pour

le calcul d'évent pour les décompositions de peroxydes résultant de scénarios d'incendie. A cause des volumes de réactifs mis en jeu (de l'ordre d'une dizaine de kilogrammes), cette méthode est très difficile à mettre en œuvre et nécessite des mesures de sécurité importantes (distance de sécurité, zone pyrotechnique...).

Devant ce constat nous nous sommes fixés comme objectif d'améliorer les méthodes de dimensionnement d'évent pour les systèmes non tempérés. C'est un sujet qui présente un fort intérêt pour les industriels concernés par le dimensionnement d'événements car il s'applique à des activités telles que le transport de matières dangereuses de type peroxyde Cela a pu être confirmé au cours des nombreuses rencontres que nous avons eues avec eux.

Notre objectif est d'établir une méthode de dimensionnement qui puisse être plus réaliste que la méthode DIERS, moins « surdimensionnante », utilisable à l'échelle du laboratoire.

Méthodologie

Afin d'apporter notre contribution à l'amélioration de ces méthodes de dimensionnement nous avons dans un premier temps réalisé une étude bibliographique approfondie des méthodes existant pour les systèmes non tempérés. Il nous a paru essentiel de réaliser un diagnostic des méthodes DIERS pour les systèmes gassy pour déterminer les causes du surdimensionnement. Les hypothèses à l'origine du surdimensionnement qu'il nous a paru important de creuser sont :

- conservation de la masse réactionnelle au turnaround,
- évaluation du débit diphasique évacué par le HEM et hypothèse du contenu du réacteur homogène.

Nous avons voulu vérifier l'influence de la première hypothèse. Il fallait pour cela mesurer expérimentalement la masse évacuée au turnaround. A cette fin nous avons décidé de concevoir un dispositif expérimental à l'échelle du laboratoire permettant :

- de réaliser des essais d'emballement de réaction d'un système non tempéré,
- de simuler des ouvertures d'évent,
- d'obtenir des mesures dynamiques de la masse évacuée.

Cela a nécessité l'acquisition d'un calorimètre adiabatique : le VSP2.

Nous nous sommes rendu compte après coup que le dispositif expérimental construit pour suivre l'évolution de la masse évacuée constituait en lui-même un outil de dimensionnement

en similitude. Nous l'avons nommé « *Maquette à 0,1 litre* ». Ses objectifs sont les suivants, par ordre de priorité :

- Détermination directe du rapport A/V nécessaire à la protection d'une enceinte : cela implique un travail de validation de l'outil permettant de déterminer si les A/V obtenus avec cette maquette restent du côté de la sécurité,
- Mesure de la masse évacuée : cela permettra de discuter l'importance de la masse évacuée dans le surdimensionnement et de son éventuelle prise en compte dans les méthodes de dimensionnement.

Les travaux réalisés sont présentés dans trois principales parties.

Dans une première partie (Partie A) nous présentons une approche bibliographique des méthodes de dimensionnement des événements de sécurité. En nous focalisant sur les systèmes non tempérés. Nous essayons d'adopter une approche critique de ces méthodes afin de justifier l'orientation de nos recherches.

Une deuxième partie (Partie B) est consacrée dans un premier temps à la description de la maquette à 0,1 litre. Nous réalisons dans un second temps l'étude expérimentale de la décomposition de l'hydroperoxyde de cumène, un système non tempéré. Nous présentons les essais réalisés avec le calorimètre adiabatique VSP2 d'origine et les essais dits « en blowdown » (simulation d'ouverture de l'événement) avec la maquette à 0,1 litre.

Une troisième partie (Partie C) permet l'analyse des résultats expérimentaux obtenus. Cette analyse met en évidence le caractère *hybride* non tempéré de notre système réactionnel. Une modélisation d'un système gassy et la confrontation avec les résultats expérimentaux issus de la maquette à 0,1 litre nous donne une meilleure compréhension des phénomènes hydrodynamiques et thermodynamiques qui ont lieu pendant l'emballement. Cela nous permet d'identifier les hypothèses surdimensionnantes des méthodes DIERS. Enfin, nous réalisons une étude de validation de la maquette à 0,1 litre grâce à des essais à plus grande échelle (réacteur ONU 10 litres) réalisés à l'INERIS.

PARTIE A :
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'objectif de cette partie est de donner une vue d'ensemble des méthodes de dimensionnement des événements pour les systèmes non tempérés.

Nous donnons dans un premier temps une définition du phénomène d'emballement de réaction en en présentant les causes et les conséquences. Nous réalisons également une description des dispositifs de sécurité de type événement.

Nous présentons dans un second temps la méthodologie de dimensionnement d'événement mise en place par le Design Institute for Emergency Relief Systems (DIERS). Cela permettra d'aborder les principaux phénomènes thermodynamiques et hydrodynamiques à prendre en compte dans le dimensionnement d'événement.

Dans un troisième temps, nous présentons un état de l'art des méthodes de dimensionnement pour les systèmes non tempérés (méthodes de calcul basées sur la calorimétrie adiabatique et méthodes en similitude).

Enfin nous donnons sur la base de notre étude bibliographique une justification à notre stratégie de recherche.

I. Emballlements de réaction et événements de sécurité

Ce chapitre a pour objectif de donner une définition générale du phénomène d'emballement de réaction en en présentant les causes et les conséquences. Il comporte aussi une description des événements de sécurité destinés à protéger les réacteurs.

I.1 Définitions de l'emballement thermique de réaction

L'emballement thermique correspond à la perte de contrôle de la température d'une installation contenant une substance chimique ou un milieu réactionnel. Cette évolution de la température est due à des phénomènes exothermiques tels que des transformations chimiques ou physiques. Il peut s'agir de la décomposition thermique d'une substance [Gustin, 2002]. L'emballement est toujours le résultat de l'élimination insuffisante de l'énergie générée dans le réacteur par ces phénomènes.

Un système réactionnel peut adopter deux comportements distincts relativement au risque d'emballement thermique :

- le comportement homogène, où la température et la composition sont supposées uniformes dans le milieu considéré [Semenov, 1928],
- le comportement hétérogène lié au développement de profils de température non uniformes dans des stockages dus à la propagation rapide des réactions : déflagrations et détonations [Franck-Kamenetski, 1955].

Dans le cadre de cette thèse nous ne nous intéressons qu'aux emballlements thermiques montrant un comportement homogène.

Les accidents liés aux emballlements thermiques de réaction se produisent quand un ensemble de conditions se trouvent remplies (scénario). Cet emballement thermique peut venir du caractère intrinsèquement dangereux d'un procédé ou d'une dérive de celui-ci [Gustin, 2002] tel que : perte de la capacité de refroidissement, température du fluide de chauffage trop élevée, chauffage externe, introduction, accumulation de réactifs, durée de la réaction ou de l'opération excessive, ségrégation d'une phase instable. La situation menant à l'emballement est souvent complexe.

Les conséquences de la perte de contrôle de la température se traduisent par [Laurent, 2003] :

- l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques,

- l'apparition de réactions indésirables qui ne se produisent pas dans les conditions normales du procédé. Le plus souvent, il s'agit de réaction de décomposition du mélange réactionnel,
- l'augmentation de la pression totale due à la vaporisation des constituants du mélange réactionnel et/ou à la production chimique de gaz incondensables.

L'augmentation de pression peut avoir de nombreuses conséquences néfastes [Gustin, 2002] :

- l'éclatement de l'enceinte qui s'accompagne souvent d'une émission de projectiles à une distance de plusieurs centaines de mètres,
- le déclenchement d'incendies : si le mélange réactionnel est émis à l'air libre, l'aérosol peut s'enflammer. Cette inflammation du nuage créé donne une boule de feu avec un effet de pression faible au niveau du sol,
- le déclenchement d'explosion : si le mélange réactionnel est émis dans un espace confiné bâtiment, le mélange des gaz, des gouttelettes et de l'air peut exploser. Dans ce cas, un effet de souffle important apparaît, entraînant la destruction du bâtiment et la formation d'incendie secondaires.

I.2 L'événement de sécurité

Un événement de sécurité est, comme son nom l'indique, un dispositif de sécurité permettant d'évacuer la pression générée dans le réacteur suite à un emballement. Le réacteur équipé d'un événement voit sa pression augmenter jusqu'à une valeur fixée à l'avance. Celui-ci s'ouvre alors pour évacuer de la matière. La pression diminue ou reste constante protégeant ainsi le réacteur d'une explosion.

Il existe deux principaux types d'événements de sécurité : la soupape et le disque de rupture.

I.2.1 La soupape

Suivant la norme NF E 29-410, une soupape de sûreté (Figure 1) est un appareil de robinetterie qui, placé sur une enceinte contenant un fluide sous pression :

- s'ouvre automatiquement sous l'action de la seule pression du fluide dans l'enceinte,
- évacue un débit de fluide suffisant pour limiter la pression dans l'enceinte en dessous de la pression maximale de service (P_{MAP}) de cette dernière,
- se referme lorsque les conditions de service ont été rétablies (pression dans le réacteur au dessous de la pression de fermeture de la soupape).

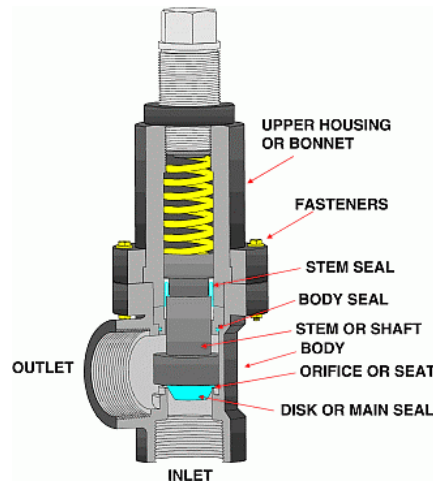


Figure 1 : Schéma d'une soupape

I.2.2 Le disque de rupture

Le disque de rupture est un dispositif de protection sensible à la pression de l'équipement sur lequel il est installé, le protégeant contre les risques d'explosion et/ou d'implosion. Le disque de rupture est constitué par [Laurent, 2003] :

- le disque lui-même qui est une membrane mince et circulaire qui peut être en acier inoxydable, nickel, monel, aluminium, inconel, hastelloy, tantale, graphite, téflon, argent ou titane. Il peut être fragmentant ou non,
- de brides permettant le montage du disque sur une conduite ou une enceinte.

Il est utilisé de préférence à une soupape lorsque [Laurent, 2003] :

- l'enceinte est soumise à d'importantes variations de pression,
- l'étanchéité de l'enceinte doit être complète,
- l'évacuation de la pression générée dans l'enceinte nécessite une grande section de passage,
- les conditions opératoires peuvent conduire à des dépôts ou des collages pouvant gêner le fonctionnement d'autres dispositifs de protection (une soupape par exemple).

Le disque de rupture est également un système de choix en raison de son faible coût, de sa rapidité d'ouverture et de la stabilité de sa pression d'éclatement dans le temps. La Figure 2 montre un disque de rupture (avant et après éclatement) et un disque monté entre brides sur une enceinte.

Le disque de rupture, contrairement à la soupape, est à usage unique et ne se referme pas. Il s'agit d'un dispositif de protection ultime couramment utilisé pour protéger des réacteurs vis à vis des emballements de réaction violents.

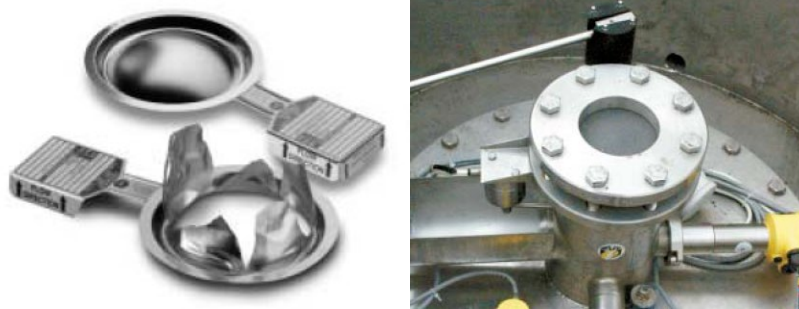


Figure 2 : Disque de rupture avant et après éclatement;
Disque de rupture monté entre brides

II. Dimensionnement d'évent : l'approche DIERS

Dimensionner un événement de sécurité consiste à déterminer l'aire de l'évent capable de limiter la montée en pression du réacteur dans les conditions maximales de l'emballement de réaction (le pire des scénarios). L'évent doit être assez grand pour que la pression du réacteur ne dépasse pas la pression maximale de service (P_{MAP}). Inversement, une aire d'évent trop importante a pour conséquence :

- une quantité de matière évacuée plus importante,
- un surdimensionnement des installations en aval de l'évent de sécurité (catch tank par exemple) et donc un surcoût pour l'industriel,
- des problèmes techniques pour l'installation de l'évent à proprement parler. L'aire de l'évent calculée est même parfois irréaliste.

Pour l'essentiel, l'état actuel des méthodes de dimensionnement des événements de sécurité découle des travaux du Design Institute for Emergency Relief Systems (DIERS).

II.1 Présentation du Design Institute for Emergency Relief Systems (DIERS)

Le DIERS, formé en 1976, était à l'origine un consortium de 29 entreprises américaines qui ont développé des méthodes pour la conception des systèmes de sécurité destinés au stockage de produits susceptibles de se décomposer ou à la réalisation de réactions chimiques susceptibles de s'emballer [site internet du DIERS].

Les travaux ont porté sur :

- la caractérisation des systèmes réactionnels,
- la modélisation de l'hydrodynamique dans le réacteur et dans la ligne d'évent. Un intérêt tout particulier a été porté à la modélisation des écoulements diphasiques liquide/gaz et liquide/vapeur,
- l'élaboration d'un appareil de laboratoire permettant d'étudier des réactions en phase d'emballement,
- la mise au point de méthodes de calcul simplifiées à partir de données calorimétriques de l'emballement thermique et de propriétés physico-chimiques facilement accessibles,

- la réalisation du code de calcul SAFIRE (System Analysis For Integrated Release Evaluation) simulant le comportement du réacteur avant et après l'ouverture de l'évent.

Actuellement, 160 entreprises participent au 'DIERS Users Group' pour assimiler, mettre en application, maintenir et améliorer la méthodologie du DIERS. Le DIERS Users Group US se réunit deux fois par an. La branche européenne se réunit annuellement à l'occasion des European DIERS Users Group (EDUG), meeting auxquels nous avons fait quatre présentations de nos travaux.

II.2 Méthodologie DIERS

La méthodologie mise en place par le DIERS est composée de quatre grandes étapes [Gustin, 2006] :

- screening et définition du scénario majorant d'emballlement de réaction : « le pire des cas ». Il servira de base au dimensionnement d'évent.
- caractérisation thermodynamique et hydrodynamique du système réactionnel.
- acquisition des données expérimentales nécessaires au calcul d'évent grâce à un calorimètre adiabatique à l'échelle du laboratoire.
- choix des méthodes de calcul d'évent et de calcul des écoulements diphasiques en fonction du type de système réactionnel, puis dimensionnement de l'évent proprement dit.

II.2.1 Le screening et la détermination du 'Pire Des Cas'

L'exothermicité de la réaction est le facteur déterminant la nécessité de protéger le système en cas d'emballlement. Une fois l'exothermicité de la réaction mise en évidence, il faut déterminer le pire des scénarios par lequel le système réactionnel risque de s'emballer ('pire des cas'). Celui-ci sera utilisé comme base pour dimensionner l'évent de sécurité. Les travaux réalisés pour déterminer ce pire des cas constituent le screening. Celui-ci est réalisé selon les étapes suivantes :

- Etablissement d'une liste des incidents envisageables (dans la mesure du raisonnable) pouvant entraîner l'emballlement (scénarios) : défaillances liées au matériel (panne du circuit de refroidissement, dysfonctionnement de l'agitateur), erreurs liées au suivi du protocole (ordre d'ajout des réactifs et des catalyseurs)...
- Elimination des scénarios peu probables et à faibles risques : parmi la liste des scénarios restant, il faut ensuite déterminer lequel conduit à l'emballlement le plus violent ('**pire des cas**'). Le 'screening' peut être réalisé grâce à des méthodes calorimétriques permettant de

comparer qualitativement la violence des réactions d'emballlement pour chaque scénario envisagé.

II.2.2 Caractérisation thermodynamique et hydrodynamique du système réactionnel

Les principaux objectifs de cette étape sont :

- La caractérisation du système selon son comportement thermodynamique. A cet effet, le DIERS a mis en place une classification particulière.
- La détermination de la nature de l'écoulement (monophasique ou diphasique) lors du fonctionnement de l'événement.

Le calcul de l'événement de sécurité adéquat dépend des caractéristiques thermodynamiques et hydrodynamiques du système réactionnel.

II.2.2.1 Caractérisation thermodynamique : la classification du DIERS

Le DIERS distingue trois types de systèmes réactionnels [Etchells *et al.*, 1998 ; Laurent, 2003 ; Fisher *et al.*, 1992] : les systèmes vapogènes, gassy et hybrides.

➤ Systèmes réactionnels vapogènes (« vapour systems »)

Ce sont des systèmes réactionnels pour lesquels la phase gazeuse est uniquement constituée de vapeur. La pression de l'enceinte est gouvernée par l'équilibre liquide-vapeur correspondant. La pression de vapeur peut être celle du solvant, des réactifs ou des produits. Un système vapogène est dit **tempéré** en ce sens que maîtriser la pression permet de maîtriser la température, et donc la cinétique de la réaction.

Autrement dit, si le fonctionnement de l'événement permet une stabilisation de la pression dans le réacteur, il permet aussi le contrôle de la température en raison de l'équilibre thermodynamique entre la pression de vapeur saturante et la température du système (Figure 3). Il est à préciser que pour ce type de système la pression est indépendante du taux de remplissage du réacteur. La stabilisation de la température empêche alors l'augmentation de la cinétique réactionnelle, si celle-ci satisfait à une loi de type Arrhenius.

➤ Systèmes réactionnels gazogènes (« gassy systems »)

Ce sont des systèmes réactionnels pour lesquels la pressurisation de l'enceinte est uniquement liée à la production de gaz incondensables (tels que CO, CO₂, N₂, NO, N₂O, O₂...) par la réaction chimique. Il n'y a pas d'équilibre liquide-vapeur. Ce type de système est dit **non-tempéré** par opposition aux systèmes vapogènes en ce sens que le contrôle de la

pression n'a pratiquement pas d'influence sur la température et donc ne permet pas le contrôle de la vitesse de réaction (Figure 3).

La température et la cinétique des réactions continuent donc à augmenter après ouverture de l'évent. Il faut aussi préciser que, pour cette classe de systèmes réactionnels, la pressurisation de l'enceinte est fonction du taux de remplissage du réacteur : la montée en pression consécutive à l'emballement est d'autant plus rapide que le taux de remplissage est important.

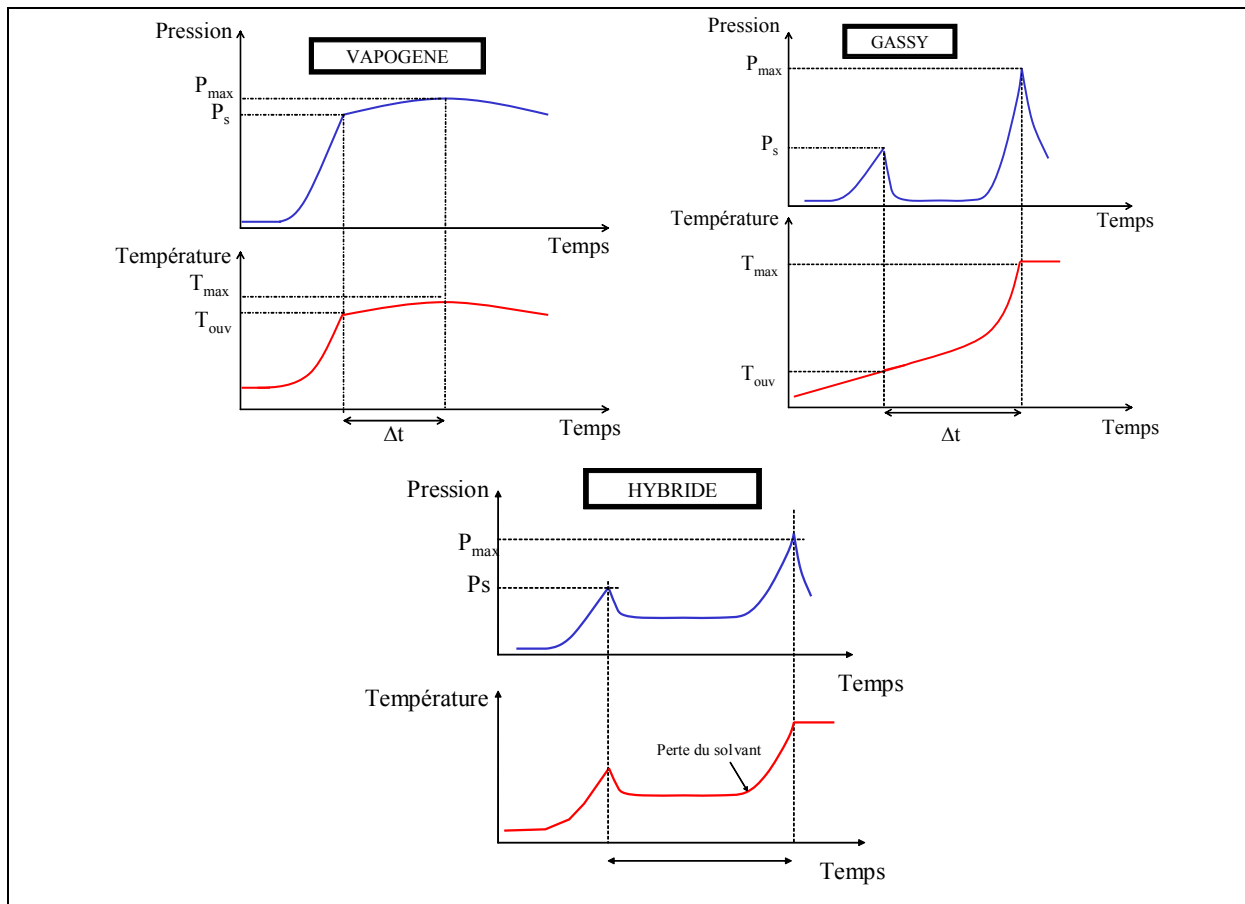


Figure 3 : Profil de pression et de température pour un système vapogène, gassy et hybride selon Laurent [2003] et Etchells *et al.* [1998]

➤ Systèmes réactionnels hybrides

Les systèmes hybrides sont des systèmes réactionnels pour lesquels la pressurisation de l'enceinte est due à la fois à la présence de vapeur et à la production de gaz incondensables. Ce type de système peut être tempéré ou non suivant le rapport vapeur/gaz incondensable.

Il faut être prudent néanmoins dans l'utilisation de cette classification car il est possible de constater un changement de comportement d'un système réactionnel pendant un processus d'emballement thermique (par exemple : tempéré par l'évaporation d'un solvant, non tempéré à l'épuisement de ce dernier : Figure 3).

La Figure 4 est une représentation globale de la classification DIERS des systèmes réactionnels [Etechells *et al.*, 1998].

La détermination du type d'un système se fait par des techniques de calorimétrie pseudo-adiabatique (voir A.II.2.3). Une description plus détaillée de la méthodologie à mettre en œuvre est faite en Annexe.III.1.

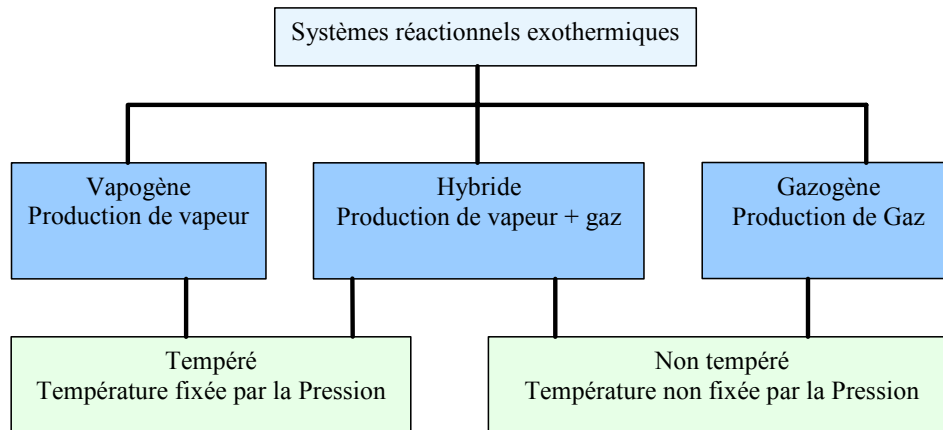


Figure 4 : Classification des systèmes réactionnels [Etechells *et al.*, 1998]

II.2.2.2 Caractérisation hydrodynamique

La dimension de l'événement nécessaire est fonction de la fraction de liquide dans le débit évacué. Une évacuation monophasique (gaz ou vapeur) nécessite un événement plus petit qu'une évacuation diphasique (liquide/gaz). Dans la plupart des cas on assiste à une évacuation de nature diphasique. C'est ce constat qui a été à l'origine des travaux du DIERS.

L'évacuation diphasique résulte de l'entraînement du mélange réactionnel dans l'événement. En effet, lors d'un emballement de réaction, des bulles de vapeur et/ou de gaz sont générées dans le cœur du liquide. Elles ont tendance à monter pour aller se désengager à la surface du liquide. Cependant, pendant leur séjour dans le liquide, elles occupent un volume et on assiste à une montée du niveau du mélange réactionnel. Ce phénomène est appelé « *level swell* » [Etechells *et al.*, 1998]. Si le niveau du mélange réactionnel atteint l'événement de sécurité alors on assiste à une évacuation diphasique.

On peut distinguer plusieurs régimes hydrodynamiques dans l'enceinte pendant le fonctionnement de l'événement :

- le régime « *churn-turbulent* » : les bulles coalescent pour former des poches (Taylor) qui montent plus rapidement et qui se désengagent plus rapidement à la surface du liquide. Une évacuation monophasique est possible,

- le régime « *bubbly* » : les bulles formées sont petites et discrètes et montent relativement lentement à travers le liquide. Un système bubbly est très susceptible de conduire à une évacuation diphasique,
- le régime « *homogène* » : les bulles formées ne se déplacent pas au sein de la phase liquide. Le mélange réactionnel gonfle comme une éponge. La fraction de liquide est uniforme dans tout le réacteur. Le fluide qui passe par l'évent a la même composition en phase gaz/vapeur que le mélange réactionnel du cœur du réacteur. Il est donc clairement diphasique. Les systèmes réactionnels qui sont moussants ou visqueux approchent ce genre de comportement [Fisher *et al.*, 1992].



Figure 5 : Hydraulique dans le réacteur [Etchells *et al.*, 1998]

Des modèles de level swell ont été développés pour prévoir le régime d'écoulement d'un système réactionnel en particulier (A.III.2.2). Mais la présence de quelques impuretés par exemple peut suffire à changer le comportement du tout au tout. De ce fait, le DIERS conseille de considérer le régime d'écoulement qui conduit à majorer l'aire de l'évent : le régime homogène.

II.2.3 Mesures de la cinétique chimique en calorimétrie adiabatique

Les masses réactionnelles mises en jeu à l'échelle industrielle font que, en cas d'emballement de réaction, les échanges de chaleurs aux parois deviennent généralement négligeables par rapport au flux énergétique libéré par la réaction. Le réacteur est proche de l'adiabatique¹.

L'objectif de cette étape est de réaliser la réaction correspondant au pire des scénarios retenu dans des conditions proches de l'adiabatique afin d'obtenir une valeur « similaire » ou majorante de la cinétique chimique valable lors de l'emballement de réaction. Il s'agit donc de

¹ L'incendie qui peut conduire à la décomposition du contenu d'un réservoir est une exception à cette règle. Dans ce cas la similitude conduit à conserver le même flux de chaleur par unité de masse réactionnelle.

réaliser des essais en similitude chimique et thermique dans des appareils conçus à cet effet : les calorimètres adiabatiques.

Un calorimètre adiabatique permet de réaliser l'emballement d'un échantillon de masse réactionnelle sans échange de chaleur avec le milieu extérieur. L'échantillon est placé dans une cellule de test (en métal ou en verre). La pseudo adiabaticité du système est obtenue en imposant aux parois ou à l'extérieur de la cellule de test une température égale à la température de l'échantillon. Le flux thermique libéré par la réaction d'emballement ne sert qu'à augmenter la température de l'échantillon et celle de la cellule de test [Gustin, 2002; Laurent, 2003]. La fraction énergétique consommée par cette dernière est caractérisée par le coefficient d'adiabacité appelé facteur ϕ :

$$\phi = \frac{m_{\text{échantillon}} C_p_{\text{échantillon}} + m_{\text{cellule}} C_p_{\text{cellule}}}{m_{\text{échantillon}} C_p_{\text{échantillon}}} \quad \text{Équation 1}$$

Si on réalise l'adiabaticité parfaite alors $\phi = 1$. En pratique, les calorimètres ont un facteur d'adiabaticité toujours supérieur à 1. Les mesures réalisées doivent donc être corrigées [Gustin,2002].

Les essais en calorimètre adiabatique permettent de mesurer la température et la pression en fonction du temps. On peut en déduire :

- les vitesses de montée en température et en pression en fonction du temps et de la température,
- des données cinétiques : énergie d'activation, température de décomposition adiabatique autoaccélérée (TDAA ou SADT en anglais)...

Les calorimètres adiabatiques suivants sont plus couramment rencontrés : Accelerating Rate Calorimeter (ARC), Vent Sizing Package II (VSP2), Advanced Reactive System Screening Tool (ARSST), Automatic Pressure Tracking Adiabatic Calorimeter (APTAC), Vase Dewar fermé.

Mon travail de thèse a nécessité l'acquisition d'un de ces calorimètres : le VSP2. Une description de son fonctionnement et de ses caractéristiques est donnée en partie expérimentale (B.I.1.1).

II.2.4 Calcul de l'aire de l'évent

Les méthodes de calcul de l'aire nécessaire s'appuient sur les bilans matières et énergie du réacteur.

La méthode DIERS permet de dimensionner l'évent de façon à faire diminuer la pression (ou la maintenir constante) lorsque la cinétique de l'emballement atteint son **maximum** (ce maximum est fonction de la nature du système réactionnel : tempéré ou non tempéré). Les vitesses maximales de production de gaz ou de vapeur sont obtenues grâce à la calorimétrie adiabatique dans l'étape précédente.

Le débit volumique évacué est évalué grâce à des modèles d'écoulement diphasique et à certaines hypothèses du côté de la sécurité sur la fraction volumique de gaz à l'évent : α_i (écoulement « homogène », « bubbly » ou « churn turbulent »).

Globalement, la méthode DIERS se base sur la calorimétrie adiabatique pour déterminer dans des conditions similaires les données maximales d'emballement (similitude chimique).

La méthode DIERS ne cherche pas à reproduire à petite échelle l'ensemble de ce qui se passe dans le réacteur, notamment tout ce qui concerne les phénomènes mis en jeu lors de l'ouverture de l'évent au niveau hydrodynamique.

Sa caractéristique est de fournir des méthodes de calcul simples, qui peuvent être utilisées par un large public. Pour rester du côté de la sécurité les méthodes de calcul sont basées sur un certain nombre d'hypothèses majorantes.

Une description approfondie des méthodes DIERS de dimensionnement d'évent pour les systèmes qui produisent des gaz incondensables est réalisée dans le chapitre suivant.

III. Etat de l'art des méthodes de dimensionnement pour les systèmes non tempérés

Nous décrivons d'abord les bilans de base et les équations de fermeture nécessaires à l'établissement des formules de dimensionnement. Une partie sera consacrée aux modèles d'écoulements diphasiques utilisés pour évaluer le débit d'évacuation du mélange diphasique lors de la dépressurisation.

Enfin, nous décrivons les méthodes de dimensionnement DIERS pour les systèmes purement gassy et pour les systèmes hybrides.

III.1 Modèles pour le contenu du réacteur

La détermination d'une formule de dimensionnement de l'aire de l'évent de sécurité se fait par l'établissement préalable d'un modèle macroscopique pour le contenu du réacteur lors de la phase d'évacuation.

III.1.1 Principaux modèles de connaissance

La Figure 6 représente un réacteur adiabatique, siège d'un emballement de réaction chimique, produisant des gaz incondensables et de la vapeur, en phase d'évacuation.

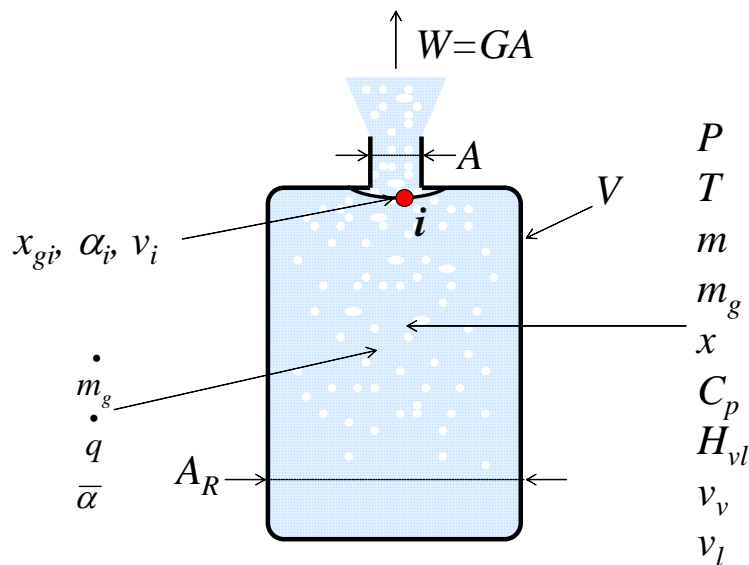


Figure 6 : Réacteur en phase d'évacuation

Le bilan massique total est donné par :

$$\frac{dm}{dt} = -W = -GA \quad \text{Équation 2}$$

Le bilan massique pour les gaz incondensables est donné par :

$$\frac{dm_g}{dt} = \dot{m} m_g - W x_{gi} \quad \text{Équation 3}$$

Le bilan énergétique à appliquer dépend de la nature du système réactionnel (vapogène, gassy ou hybride). Du fait de la complexité du mélange réactionnel, des bilans énergétiques simplifiés ont été proposés. Les hypothèses suivantes sont nécessaires à leur obtention :

- la température et la pression sont uniformes dans le réacteur (d'où uniformité des énergies internes et volumes spécifiques des phases présentes),
- le volume spécifique du liquide est constant (indépendant de la température),
- le mélange réactionnel est idéal (pas d'enthalpie de mélange),
- les propriétés physiques des espèces sont constantes.

Les bilans énergétiques suivants sont obtenus :

$$\text{Système hybride [Leung, 1992]} : \quad m C_p \frac{dT}{dt} = \dot{m} q - W v_i \frac{h_{vl}}{v_{vl}} \quad \text{Équation 4}$$

$$\text{Système gazogène [Leung, 1995]} : \quad m C_p \frac{dT}{dt} = \dot{m} q - W P v_i \quad \text{Équation 5}$$

III.1.2 Sous modèles et lois de fermeture

Les sous modèles suivants sont utilisés :

- Le gaz se comporte comme un gaz parfait :

$$P_g = \frac{m_g RT}{M_{wg} V_g} = \frac{m_g RT}{M_{wg} (V - m v_l)} \quad \text{Équation 6}$$

- La pression de vapeur saturante est calculée par l'équation d'Antoine à deux coefficients :

$$P_v = \exp\left(a - \frac{b}{T}\right) \quad \text{Équation 7}$$

Où b peut être éventuellement approché, en utilisant la relation de Clausius Clapeyron, par :

$$b = \frac{H_{vl} T}{v_{vl} P_v} = \frac{H_{vl} M_{wv}}{R}$$

- Pour un système hybride on a : $P = P_v + P_g$

III.2 Modèles d'écoulements diphasiques

Comme indiqué précédemment, le calcul de l'aire de l'évent nécessite l'évaluation du flux massique évacué du réacteur à travers l'évent (G). A cet effet, la littérature fournit des modèles d'écoulements diphasiques dans des tuyères convergentes. Nous décrivons uniquement les méthodes utilisées pour les écoulements liquide/gaz.

III.2.1 Modèles homogènes à l'équilibre (HEM)

Les modèles homogènes à l'équilibre sont les plus simples et les plus utilisés dans le dimensionnement d'évent. Ils supposent que :

- le mélange liquide gaz/vapeur se comporte comme un pseudo fluide avec des propriétés moyennes et qu'il obéit aux mêmes équations qu'un fluide monophasique,
- les phases sont réparties de façon homogène et se déplacent à la même vitesse,
- il y a équilibre thermique et thermodynamique entre les phases.

Pour un système réactionnel purement gassy le mélange évacué n'est composé que de gaz incondensable et de liquide. Deux modèles homogènes sont utilisés pour l'estimation du flux massique : la méthode de Tangren *et al.* [1949] et la méthode ω de Leung [1986b, 1996].

➤ Méthode de Tangren *et al.* [Etchells *et al.*, 1998].

Elle concerne un mélange gaz-liquide (sans changement de phase).

En plus des hypothèses énoncées ci-dessus pour le modèle HEM, cette méthode suppose que :

- il n'y a pas de frottements
- le liquide est incompressible, non visqueux, et non volatil
- le gaz est parfait et insoluble dans le mélange liquide
- le mélange diphasique est isotherme.

Dans l'article original, l'écoulement est considéré comme adiabatique. Etchells *et al.* [1998] proposent une version modifiée où l'écoulement est considéré comme isotherme en indiquant que cela permet des expressions légèrement plus simples et du côté de la sécurité. C'est cette version modifiée que nous décrivons ci-après et que nous avons utilisée dans notre modèle (C.II.).

La méthode modifiée demande de calculer d'abord le rapport de pression critique, noté η_c :

$$\eta_c = \left[2,016 + \left(\frac{1 - \alpha_i}{2\alpha_i} \right)^{0,7} \right]^{-0,714} \quad \text{Équation 8}$$

α_i : Taux de vide à l'entrée de la tuyère

Le rapport de pression critique permet de déterminer si l'écoulement est critique ou subcritique :

- Si $\eta_c P > P_{atm}$: le débit évacué est critique,
- Si $\eta_c P < P_{atm}$: le débit évacué est subcritique.

P : pression absolue à l'entrée de la tuyère

P_{atm} : pression atmosphérique.

Le flux massique est calculé par :

$$G = \sqrt{\frac{P}{v_i} \frac{\left(\frac{2}{\alpha_i} \left[\left(\frac{1-\alpha_i}{\alpha_i} \right) (1-\eta) - \ln \eta \right] \right)^{0.5}}{\frac{1}{\eta} + \left(\frac{1-\alpha_i}{\alpha_i} \right)}} \quad \text{Équation 9}$$

Avec :

- v_i : volume spécifique du mélange à l'entrée de la tuyère,
- $\eta = \eta_c$ si l'écoulement est critique,
- $\eta = \frac{P_{atm}}{P}$ si l'écoulement est sub-critique.

➤ La méthode ω

La méthode ω développée par Leung [1986b, 1990, 1996] est aussi une variante simplifiée du modèle d'écoulement homogène à l'équilibre (HEM). Elle est utilisable pour les écoulements liquide + gaz + vapeur. Les hypothèses posées pour l'établir sont les suivantes :

- expansion isentropique si liquide – gaz, isenthalpique si liquide – vapeur
- facteur de friction constant

Le paramètre ω peut être assimilé à une mesure de la compressibilité de l'écoulement.

Le rapport de pression critique noté η_c est solution de l'équation suivante :

$$\eta_c^2 + (\omega^2 - 2\omega)(1 - \eta_c)^2 + 2\omega^2 \ln \eta_c + 2\omega^2(1 - \eta_c) = 0 \quad \text{Équation 10}$$

Une résolution numérique de cette équation est nécessaire pour avoir une expression de $\eta_c = f(\alpha_i)$. L'écoulement est critique si on a : $\eta_c P > P_{atm}$

Le flux massique critique (G_c) est alors donné par :

$$G_c = \sqrt{\frac{P}{v_i} \frac{\eta_c}{\sqrt{\omega}}} \quad \text{Équation 11}$$

Si l'écoulement est subcritique ($\eta_c P < P_{atm}$) alors le flux massique (G) est donné par :

$$G = \sqrt{\frac{P}{v_i}} \frac{\{-2[\omega \ln \eta + (\omega - 1)(1 - \eta)]\}^{0.5}}{\omega \left(\frac{1}{\eta} - 1\right) + 1} \quad \text{Équation 12}$$

avec $\eta = \frac{P_{atm}}{P}$

III.2.2 Régime hydrodynamique dans le réacteur

Le DIERS a retenu trois régimes d'écoulement : homogène, bubbly et churn-turbulent. Ces deux derniers régimes supposent un glissement entre les phases.

III.2.2.1 Régime d'écoulement homogène

Le gaz et le liquide restent intimement mêlés, sans mouvement relatif. Lorsque l'hypothèse du réacteur en régime homogène est réalisée alors :

$$v_i = v_{i\text{hom}} = V/m \quad \text{et} \quad \alpha_i = \bar{\alpha} = \frac{V - mv_l}{V} \quad \text{Équation 13}$$

III.2.2.2 Régime churn turbulent

Pour décrire le phénomène de glissement entre les phases, Wallis [1969], puis Zuber *et al.* [1965] introduisent la notion de vitesse de glissement local entre phases (Drift Flux Model) exprimé par :

$$j_{gl} = (1 - C_0 \alpha) j_g - C_0 \alpha j_l \quad \text{Équation 14}$$

$$j_g = \alpha u_l \quad j_l = (1 - \alpha) u_l$$

Avec j_g et j_l les flux volumiques apparents du gaz et du liquide. Ils sont homogènes à des vitesses et sont couramment dénommés « vitesses superficielles »

u_g et u_l : vitesse du gaz et du liquide

C_0 : paramètre utilisé pour tenir compte des effets bidimensionnels ($C_0 = 1,5$)

α : fraction volumique de gaz (ou vapeur)

j_{gl} peut être corrélé empiriquement par la loi suivante :

$$j_{gl} = \alpha(1 - \alpha)^n u_\infty \quad \text{Équation 15}$$

u_∞ : vitesse terminale (vitesse maximale de montée d'une bulle de gaz isolée).

n est fonction du type d'écoulement.

La vitesse à laquelle le gaz remonte par rapport au liquide est celle d'une bulle isolée (u_∞) corrigée en tenant compte de la quantité de gaz présente ($\alpha(1-\alpha)^n$).

$$\text{Avec } u_\infty = 1,53 \frac{[\sigma g (\rho_l - \rho_g)]^{1/4}}{\rho_l^{1/2}} \quad \text{Équation 16}$$

En supposant que la totalité du gaz (ou de la vapeur) produit sort du liquide et que le régime stationnaire est atteint ($j_l = 0$), la corrélation locale pour le régime churn turbulent est la suivante :

$$\frac{j_g}{u_\infty} = \frac{\alpha}{(1 - C_0 \alpha)} \quad \text{Équation 17}$$

En supposant que la source de gaz est uniformément répartie au sein du mélange diphasique et en intégrant la corrélation locale précédente sur l'ensemble du mélange, on obtient :

$$j_{g\infty} = \frac{\text{Débit volumique de gaz en haut du mélange diphasique}}{\text{Section du réacteur}} = \frac{2\bar{\alpha}}{(1 - C_0 \bar{\alpha})} u_\infty \quad \text{Équation 18}$$

$$\alpha_\infty = \frac{2\bar{\alpha}}{(1 + C_0 \bar{\alpha})} \quad \text{Équation 19}$$

α_∞ : fraction volumique de gaz + vapeur à en haut du mélange diphasique

$\bar{\alpha}$: fraction volumique de gaz moyenne dans l'ensemble du mélange diphasique.

III.3 Méthodes de dimensionnement pour systèmes gazogènes

Le critère retenu par la méthode DIERS pour dimensionner un événement, aussi bien pour un système tempéré que pour un système non tempéré, consiste à trouver un événement tel que la pression dans le réacteur ne dépasse pas une certaine valeur limite fixée ($P_{\max} = P_s + 20\%$ par exemple) lors du turnaround ($dP/dt = 0$). Dans le cas d'un système non tempéré, le turnaround correspond au maximum du second pic de pression (Figure 3).

III.3.1 Méthode classique DIERS [Leung *et al.*, 1987]

La méthode proposée par Leung *et al.* [1987] est la plus utilisée pour les systèmes gassy. Elle est adoptée par le DIERS. C'est pour cette raison que nous l'avons nommée : *méthode classique DIERS*.

La littérature du DIERS est exprimée de façon très condensés. Il nous fallu tout un travail de reconstruction pour les comprendre. Nous présentons ici la démarche détaillée avec toutes ses étapes. Cette méthode est basée sur les bilans massiques valables pour un réacteur siège d'une réaction gazogène (équations 2 et 3).

Mathématiquement, le turnaround correspond à l'instant auquel une relation supplémentaire existe entre les variables : $\frac{dP}{dt} = 0$. En combinant cette condition et les bilans massiques, nous obtenons l'expression suivante :

$$GA v_i = v_g m \dot{m}_g + \frac{V_g}{T} \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad \text{Équation 20}$$

Dans cette équation, nous pouvons reconnaître :

$GA v_i$: Débit volumique évacué à l'évent

$v_g m \dot{m}_g$: Débit volumique de gaz incondensables générés par la réaction

$\frac{V_g}{T} \left(\frac{dT}{dt} \right)$: Vitesse d'expansion volumique due à la dilatation thermique

Cette équation signifie que l'aire de l'évent est correcte si, dans les conditions du deuxième pic (c'est à dire à P_{\max}), ce qui tend à faire diminuer la pression (le débit volumique évacué) est au moins égal à ce qui tend à la faire augmenter (débit volumique de gaz produit par la réaction, dilatation du contenu). Le terme $\frac{V_g}{T} \left(\frac{dT}{dt} \right)$ est pratiquement toujours négligé.

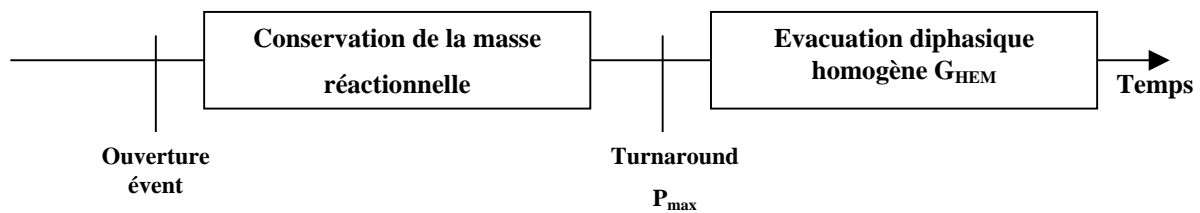
L'évent devra donc être capable de satisfaire la relation suivante au turnaround (donc à P_{\max}) :

$$GA v_i = v_g m \dot{m}_g \quad \text{Équation 21}$$

Il reste à évaluer la valeur des facteurs de cette équation au turnaround en s'arrangeant toujours pour que les approximations conduisent à une aire d'évent majorante. Pour cela un certain nombre d'approximations sont réalisées à ce niveau :

- \dot{m}_g , la vitesse spécifique de production de gaz au turnaround, est remplacée par sa valeur maximale au cours du blowdown : $\dot{m}_{g \max}$,
- il y a conservation de la masse réactionnelle initiale jusqu'au turnaround : $m = m_0$, parce qu'on ne sait pas prévoir la masse réellement présente au turnaround,
- le flux diphasique est calculé à l'aide d'un modèle de type HEM (A.III.2) parce qu'il minore le débit volumique évacué,
- le volume spécifique à l'entrée de l'événement au moment du turnaround est calculé en supposant que le contenu du réacteur est homogène : $v_i = v_{i \text{ hom}} = V/m_0$ parce que, là encore, c'est l'hypothèse qui minore le débit volumique évacué.

Les hypothèses ci-dessus dont l'origine est, rappelons le, de remplacer des grandeurs inconnues par des grandeurs qui majorent l'aire de l'événement dans l'expression précédente, peuvent être illustrées par le scénario fictif ci-dessous :



$\dot{m}_{g \max}$ est évaluée en reproduisant la réaction d'emballement dans un calorimètre adiabatique de type ARSST, VSP ou PHITEC. Il est préconisé de réaliser des tests en cellule ouverte² sur une enceinte de confinement de volume plus important (pour le VSP il s'agit d'une enceinte de confinement de 4 litres). On accède à la vitesse de production de gaz par l'intermédiaire de la vitesse à laquelle la pression augmente :

$$\dot{m}_{g \max} = \frac{V_e M_{wg}}{m_t R T_e} \left(\frac{dP_e}{dt} \right)_{\max} \quad \text{Équation 22}$$

L'indice e correspond aux mesures réalisées dans le calorimètre avec cellule ouverte sur l'enceinte. Le volume spécifique du gaz ($v_{g P_{\max}}$) au turnaround exprimé par :

² $\dot{m}_{g \max}$ peut aussi être évalué en cellule fermée, mais cela est déconseillé à la fois pour éviter un éclatement de la cellule et pour éviter de sous évaluer le débit de gaz produits s'ils se dissolvaient dans la phase liquide.

$$v_{g, P_{\max}} = \frac{RT_{P_{\max}}}{P_{\max} M_{wg}} \quad \text{Équation 23}$$

La température du mélange réactionnel à P_{\max} ($T_{P_{\max}}$) est estimée par l'essai en calorimètre adiabatique. Il s'agit de la température de l'échantillon à laquelle la vitesse de production de gaz est maximale ($(T)_{m_{g \max}}$).

Des approximations qui précèdent, il résulte que la formule permettant de calculer l'aire est :

$$A_{DIERS} = \frac{m_0^2}{m_t} \frac{(T)_{m_{g \max}}}{T_e} \frac{V_e}{V} \frac{1}{P_{\max}} \left(\frac{dP_e}{dt} \right)_{\max} \frac{1}{G_{HEM \text{ hom}}} \quad \text{Équation 24}$$

Dans ces équations, P_{\max} correspond à la pression que l'on s'est imposée de ne pas dépasser.

Remarque : Lorsqu'un test calorimétrique en cellule ouverte est réalisé, le rapport $(T)_{m_{g \max}} / T_e$ est un facteur de correction. Il permet de tenir compte du fait que la vitesse de montée en pression est moins importante lorsque le gaz se libère dans une enceinte du calorimètre à la température T_e que s'il restait à $(T)_{m_{g \max}}$.

Waldram [1994] propose la même méthode de dimensionnement. Il propose d'utiliser la méthode de Tangren *et al.* (A.III.2.1) pour calculer le flux massique G_{HEM} .

III.3.2 Méthodes dérivées de la méthode classique DIERS

III.3.2.1 Nomogrammes de Fauske *et al.* [1989]

Fauske est toujours à la recherche de solutions pragmatiques les plus simples possibles. Dans cet esprit il introduit un facteur F qui permet la prise en compte de la diminution du débit massique engendrée par les phénomènes de friction dans la conduite en aval de l'évent, phénomènes qui sont fonction du rapport L/D (rapport longueur sur diamètre de la conduite aval). Il estime le flux massique grâce à l'équation de Bernoulli pour les fluides incompressibles [Leung *et al.*, 1987] : $G = [2v_l (P_{\max} - P_{atm})]^{0.5} \frac{m_0}{V}$. Cette équation n'est valable que dans le cas d'un écoulement contenant une faible fraction de gaz (taux de vide à l'entrée de l'évent $(\alpha_0) < 0,05$). Il abouti ainsi à la formule de dimensionnement suivante :

$$A_{DIERS} = \frac{N_{g \max}}{F [2v_l (P_{\max} - P_{atm})]^{0.5}} \quad \text{Équation 25}$$

$N_{g \max}$: vitesse maximale de production volumique de gaz (m^3/s)

A partir de cette équation, Fauske produit un nomogramme (Figure 7) permettant de déterminer l'aire de l'évent nécessaire pour un système gassy en fonction de P_{\max} et de $N_{g \max}$. Toujours pour simplifier l'utilisation il établit ce nomogramme en s'appuyant sur la masse volumique de l'eau (1000 kg/m^3), censée majorer toutes les autres.

Ce nomogramme fournit l'aire d'évent nécessaire en l'absence de friction ($F=1$ et $L/D=0$) à partir de l'évaluation expérimentale du débit de gaz généré par la réaction, sans qu'il soit besoin de faire un calcul de flux de gaz évacué à l'évent. Fauske [1996] obtient les mêmes résultats que son nomogramme en appliquant la formule de dimensionnement suivante :

$$A > 23,8 \frac{N_{g \max}}{(P_{\max} - P_{\text{atm}})^{0,5}} \quad \text{Équation 26}$$

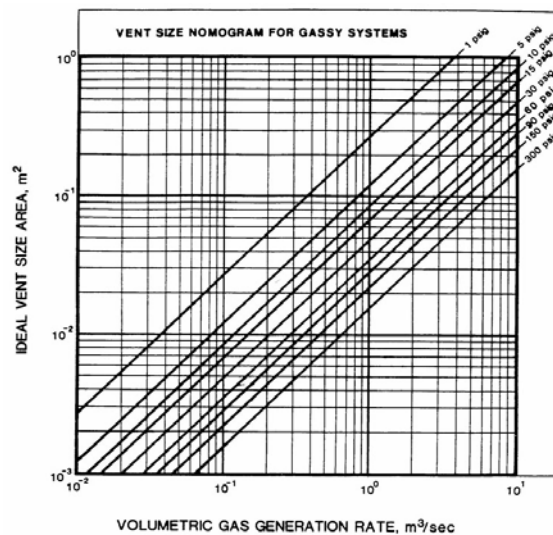


Figure 7 : Nomogramme de Fauske *et al.* [1989]

III.3.2.2 Méthode ARSST et VSP

Fauske, en partant de l'équation 24 et en évaluant G_{HEM} par le ERM, établit une formule de dimensionnement simple basée sur les vitesses maximales de montée en pression mesurées en VSP [Leung, 2003] ou en ARSST [Creed *et al.*, 1990]. Les hypothèses suivantes sont posées :

- conservation de la masse réactionnelle initiale jusqu'au turnaround : $m = m_0$,
- le réacteur est homogène ($v_i = v_{i\text{hom}} = \frac{V}{m_0}$) au turnaround.

$$A = \chi \frac{1}{F} \frac{m_0}{m_t} \frac{(dP/dt)_{\max}}{P_{\max}^{3/2}} \quad \text{Équation 27}$$

où le coefficient χ est 3×10^{-6} pour le ARSST et $3,3 \times 10^{-5}$ pour le VSP (cette différence est issue de la différence de l'espace disponible pour le gaz (V_e) dans les deux appareils). F un facteur de réduction du débit massique à cause des phénomènes de frottement. Des unités particulières sont utilisées : A en m^2 , dP/dt en psi/min et P_{max} en psi (absolu).

III.3.3 Méthodes cherchant à prendre en compte la masse évacuée

III.3.3.1 Méthode de Leung (1992)

Leung [1992, 1995] essaie de réduire l'aire de l'évent calculée par la méthode DIERS classique [Leung *et al.*, 1987] en prenant en compte la masse évacuée entre l'instant où l'évent s'ouvre et le turnaround. En supposant que le contenu du réacteur est homogène en permanence, il introduit un facteur de réduction de l'aire de l'évent uniquement fonction du taux de vide initial dans le réacteur (α_0) :

$$\frac{(GA)'}{(GA)_{max}} = \frac{1}{(1 + \sqrt{\alpha_0})^2} \quad \text{Équation 28}$$

Où $(GA)_{max}$ est obtenu grâce à la méthode classique DIERS (équation 24) et $(GA)'$ est le débit volumique évacué en prenant en compte la masse évacuée.

III.3.3.2 Méthode de Singh [1994]

Singh propose une méthode permettant de réduire d'un facteur 3 au maximum les aires d'évent calculées par la méthode classique DIERS. L'idée de Singh consiste aussi à prendre en compte la masse évacuée entre l'instant où l'évent s'ouvre et le turnaround.

La masse réactionnelle présente dans le réacteur à l'instant t est exprimée de la façon suivante : $m = m_0 - GA(t - t_v)(1 - x_{gi})$

t_v : instant où s'ouvre l'évent.

Après l'ouverture de l'évent :

- l'évacuation de masse réactionnelle mène à une diminution du débit volumique de génération de gaz incondensables,
- l'évacuation diphasique elle-même fait diminuer la pression.

Singh exprime alors la vitesse de montée en pression dans un réacteur après l'ouverture de

l'évent $\left(\frac{dP}{dt}\right)_v$ par l'équation suivante :

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_v = m_0\beta - GA\beta(t - t_v)(1-x) - \frac{P}{V_g}GA\nu \quad \text{Équation 29}$$

Avec $\beta = \frac{V_e}{V_g} \frac{(T)_{m_g \max}}{T_e} \frac{1}{m_t} \left(\frac{dP_e}{dt}\right)$, vitesse spécifique de montée en pression dans un réacteur fermé.

L'indice e correspond à des mesures réalisées en calorimètre adiabatique avec cellule ouverte sur une enceinte de confinement.

Pour rester du côté de la sécurité l'auteur considère que le maximum de la vitesse spécifique de production de gaz est atteint au turnaround. β_{\max} s'écrit alors :

$$\beta_{\max} = \frac{V_e}{\alpha_i V} \frac{(T)_{m_g \max}}{T_e} \frac{1}{m_t} \left(\frac{dP_e}{dt}\right)_{\max} \quad \text{Équation 30}$$

$\left(\frac{dP_e}{dt}\right)_{\max}$ est la vitesse de montée en pression maximale mesurée en calorimètre et T_e la température correspondante (de l'échantillon). α_i est la fraction de vide du mélange réactionnel passant par l'évent.

Au turnaround, on a : $\left(\frac{dP}{dt}\right)_v = 0$. L'équation donnant l'aire de l'évent est alors :

$$GA = \frac{m_0 V \beta_{\max}}{\left(\frac{P_{\max}}{\alpha_i}\right)_v + \beta_{\max} \Delta t V_0 (1-x)} \quad \text{Équation 31}$$

Dans cette équation le terme Δt (le temps entre l'ouverture de l'évent et le turnaround) est évalué en intégrant l'équation 29 :

$$\Delta P = \left(m_0 \bar{\beta} - \frac{\bar{P}}{V_g} F \nu \right) \Delta t - F(1-x) \bar{\beta} \frac{(\Delta t)^2}{2} \quad \text{Équation 32}$$

$\Delta P = P_{\max} - P_s$ avec P_s pression d'ouverture de l'évent

$\bar{\beta}$ est la valeur moyenne de β entre l'ouverture de l'évent et le turnaround

$$\bar{P} = P_s + \frac{\Delta P}{2}$$

Pour cette intégration, la fraction volumique de gaz (α_i) dans le mélange évacué et le débit massique diphasique (GA) sont supposés constants entre l'ouverture de l'évent et le turnaround.

En négligeant la surpression ($\Delta P = 0$), la combinaison des équations 31 et 32 donne une équation quadratique qui doit être résolue pour obtenir Δt . En faisant l'hypothèse du réacteur homogène, l'auteur obtient la formule de dimensionnement suivante :

$$A = \frac{1}{K} \frac{1}{G_{HEM}} \frac{m_0}{m_t} \frac{(T)_{m_g \max}}{T_e} \frac{V_e}{P_{\max}} \left(\frac{dP_e}{dt} \right)_{\max} \frac{m_0}{V} \quad \text{Équation 33}$$

Avec
$$K = 1 + \frac{2 \left[1 - \left(\frac{dP}{dt} \right)_s / \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max} \right]}{\left[1 + \left(\frac{dP}{dt} \right)_s / \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max} \right]},$$
 K : facteur de réduction.

$\left(\frac{dP}{dt} \right)_s$: Vitesse de montée en pression dans le réacteur fermé correspondant au moment où s'ouvre l'évent.

$\left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max}$: Vitesse de montée en pression maximale dans le réacteur fermé.

G_{HEM} est calculé grâce à la méthode de Tangren *et al.*. $\left(\frac{dP}{dt} \right)_s$ et $\left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max}$ sont obtenus expérimentalement. L'équation est identique à l'équation 24 au coefficient K près.

Dans cette méthode le facteur déterminant dans la réduction de l'aire de l'évent est la durée séparant l'ouverture de l'évent et le turnaround (Δt). Quand $\left(\frac{dP}{dt} \right)_s \ll \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max}$, c'est-à-dire

quand Δt est grand, l'aire prédite par la méthode DIERS classique (équation 20) peut être divisée par 3. Quand Δt est petit $\left(\frac{dP}{dt} \right)_s \approx \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max}$, l'aire calculée par Singh est très proche de

l'aire calculée par la méthode DIERS classique.

L'équation 34 suppose que $\beta(t)$ est linéaire et évalue sa valeur moyenne par une moyenne arithmétique. Cette hypothèse surestime la moyenne réelle, ce qui donne des Δt relativement courts correspondant à des aires d'évent importantes. De ce fait l'auteur précise que sa méthode reste du côté de la sécurité.

Remarques :

- Cette méthode nous semble plus appropriée pour des systèmes tempérés que pour des systèmes non tempérés. En effet, pour ces derniers, les hypothèses réalisées (pendant le blowdown P , G et β gardent des valeurs à peu près constantes) sont loin d'être réalistes.
- Le principal reproche fait à cette méthode est qu'elle suppose l'écoulement diphasique homogène constant pendant Δt . Cela peut avoir pour conséquence de surestimer la masse réactionnelle évacuée et par conséquent de sousdimensionner l'aire nécessaire.

III.3.3.3 Méthode NIRVANA

Wilday *et al.* [1997] ont travaillé au développement d'une méthode de dimensionnement améliorée pour les systèmes gassy. Cette méthode reprend l'idée de Singh (III.3.3.2), à savoir la prise en compte de la masse réactionnelle évacuée entre l'ouverture de l'événement et le turnaround (Δt).

Selon les auteurs, dans la méthode de Singh, malgré la sous-estimation de Δt qui a pour effet d'augmenter l'aire de l'événement nécessaire, l'hypothèse de l'écoulement diphasique homogène à débit constant peut sous-dimensionner l'aire, la masse évacuée pendant Δt étant maximisée. Or, le « pire des cas » pour un système gassy est celui qui conduit au minimum de perte de masse pendant Δt . Le type de comportement du milieu réactionnel correspondant à ce pire des cas est le régime churn-turbulent (II.2.2.2).

Les auteurs remplacent l'équation 32 par une intégration de l'équation 29 pas à pas, en calculant le débit diphasique pour une fraction de vide à l'entrée de l'événement qui correspond au modèle churn-turbulent. Ils utilisent un bilan massique sur l'espèce gaz (produite par le DIERS) à la jonction réacteur/événement en se basant sur les corrélations correspondant au régime d'écoulement churn-turbulent :

$$\frac{xGA}{u_{\infty}\rho_g\lambda A_R} = \frac{1}{C_0\lambda a} \quad \text{Équation 34}$$

$$\text{avec } a = \frac{(1-x)}{rx}, \quad r = \frac{\rho_l}{\rho_g}, \quad \lambda = \frac{2\alpha}{1-C_0\alpha}$$

C_0 : paramètre d'ajustement propre au model churn-turbulent.

u_{∞} : vitesse terminale de montée d'une bulle

Le modèle dynamique, adapté au calcul des disques de rupture, développé pour la simulation de ce modèle porte le nom de NIRVANA (New Improved Relief Venting ANALysis). Selon les auteurs, les résultats obtenus devraient être plus précis tout en restant coté de la sécurité.

Cette dernière méthode reste cependant une approche « modélisation » et demande à être validée par l'expérience.

III.3.3.4 Méthode supposant l'écoulement monophasique

Pour les systèmes gassy Fauske [2000] propose de dimensionner l'évent en faisant les hypothèses suivantes :

- Il n'y a pas d'évacuation de masse réactionnelle pendant Δt ($m_{turnaround} = m_0$).
- Le débit évacué au turnaround est monophasique (gaz).

La formule de dimensionnement de l'aire de l'évent est donc :

$$A = \frac{1}{0,61C_D} \frac{m_0}{m_t} \frac{V_e}{P_{\max}} \left(\frac{dP_e}{dt} \right)_{\max} \sqrt{\frac{M_{wg}}{RT}} \quad \text{Équation 35}$$

Ici A correspond à l'aire géométrique d'un orifice.

Cette formule diffère de la méthode DIERS classique (équation 24) par l'expression du flux massique évacué (qui est un flux uniquement gazeux) :

$$\frac{1}{Gv_i} = \frac{1}{0,61C_D} \sqrt{\frac{M_{wg}}{RT}}$$

C_D est un coefficient de décharge.

III.3.4 Confrontation à l'expérience

Le caractère surdimensionnant la méthode classique DIERS pour les systèmes gassy est fréquemment souligné dans la bibliographie [Wilday *et al.*, 1997 ; Singh, 1994 ; Fauske, 2000].

Friedel *et al.* [2000] font une comparaison d'une grande partie des méthodes pour les systèmes gassy citées plus haut (excepté des méthodes supposant l'écoulement monophasique et ARSST) sur la base des données issues de la décomposition de dicumyl peroxyde et d'hydroperoxyde de cumène en calorimètres adiabatiques VSP, PHITEC et RSST. Ils comparent les méthodes entre elles. Mais ils ne peuvent pas comparer avec les aires véritablement nécessaires parce qu'ils ne disposent pas d'essais en blowdown, ce qui rend difficile l'appréciation de leur efficacité réelle.

Ils se basent néanmoins sur des essais d'emballement d'un système considéré comme gassy : l'ammonium peroxodisulfate. Les essais d'emballement ont été réalisés au Wilhelm Jost-Institut e.V. [Schecker *et al.*, 1997] dans un réacteur de 280 litres avec des taux de

remplissage initiaux de 90% et 50%. Pour l'ensemble des essais, la pression chute à la pression ambiante dès l'ouverture de l'évent (6 bar) et le deuxième pic de pression est au maximum de 2 ou 3 bar. Ce comportement indique que les aires d'évent utilisées sont relativement grandes et suffisantes pour protéger le réacteur.

Friedel *et al.* réalisent pour ce système réactionnel des calculs d'évent selon les méthodes pour les systèmes gassy. Ils mettent en évidence leur caractère surdimensionnant (Tableau 1).

Hare & al. [2001] rassemblent des résultats d'essais de décomposition du système bis(3,5,5-trimethyl hexanoyl) peroxyde (37,5 % m/m) dans des réacteurs de 8,3 à 234 litres avec ouverture d'évent. Ils comparent les P_{max} expérimentaux aux P_{max} obtenus avec la méthode DIERS classique utilisée avec des données calorimétriques en RSST. La Figure 8 montre que la méthode DIERS classique surdimensionne largement par rapport aux résultats expérimentaux, surtout pour les faibles valeurs de P_{max} .

Conditions d'évacuation				Diamètres d'évent calculés (mm)				
Volume du réacteur (litre)	Taux de remplissage initial (%)	Pression d'ouverture d'évent (bar)	Diamètre d'évent (mm)	Méthode classique Leung [1987]	Fauske [1989]	Fauske [1995]	Waldrum [1994]	Singh [1994]
280	90	6	10	25,3	21,0	21,9	43,8	25,7
	50		7,5	19,6	14,7	17,3	34,0	20,0

Tableau 1 : Constat de surdimensionnement des méthodes gassy (système ammonium peroxodisulfate) [Friedel *et al.*, 2000]

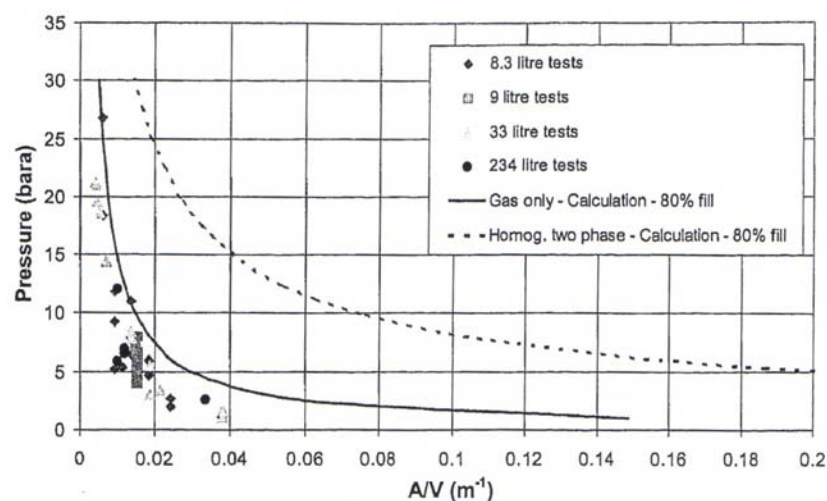


Figure 8 : $P=f(A/V)$ pour la décomposition du système bis(3,5,5-trimethyl hexanoyl) peroxyde (37,5 %w/w) à 8,3 à 234 litres (taux de remplissage 60 à 80%). [Hare, 2001]

La méthode classique DIERS remplit sa fonction première, qui est de donner une aire d'évent assurant la sécurité. Le problème est que cette méthode est « trop du côté de la sécurité » en ce sens qu'elle fournit des aires d'évent trop importantes.

Fauske [2000] propose une confrontation de sa méthode supposant l'évacuation monophasique au turnaround (équation 35) à des essais d'emballement de systèmes de type peroxyde (3,5,5-Trimethyl Hexanoyl Peroxide, Neat Dicumyl peroxide et t-Butyl Peroxy Benzoate) à grande échelle (réacteurs de 33 à 2000 litres). Il indique que pour ces systèmes réactionnels les tests en calorimétrie adiabatique ont indiqué une tendance à évacuer de la masse réactionnelle pendant Δt . Même si les essais à grande échelle montrent que le flux évacué est diphasique, Fauske montre que sa méthode permet de calculer des aires d'évent réalistes (Figure 9). A première vue l'hypothèse de l'évacuation monophasique (gaz) paraît dangereuse. L'expérience semble cependant montrer son efficacité.

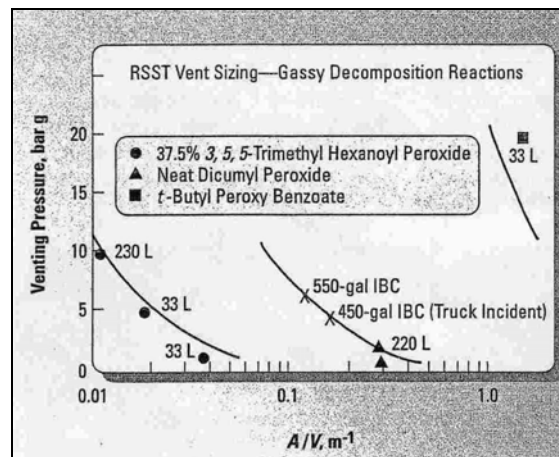


Figure 9 : Essais de décomposition de systèmes peroxyde à grande échelle ; comparaison avec la méthode de dimensionnement supposant l'évacuation monophasique [Fauske, 2000]

Hare *et al.*. [2001] ont également comparé les résultats d'essais de décomposition du système bis(3,5,5-trimethyl hexanoyl) peroxyde (37,5 %w/w) au calcul supposant l'évacuation uniquement gazeuse. Ils constatent que cette hypothèse fournit des aires d'évent plus réalistes (Figure 8).

III.4 Méthodes de dimensionnement pour systèmes hybrides

Il n'existe pas de méthode de dimensionnement universelle pour les systèmes hybrides. La pratique est encore à l'heure actuelle de considérer le comportement prédominant et d'utiliser une méthode pour un système purement vapogène ou un système purement gazogène. L'autre contribution à la montée en pression est considérée comme faible et négligeable [Friedel *et al.*, 2000].

III.4.1 Méthodes pour les systèmes hybrides tempérés :

Des méthodes de dimensionnement sont disponibles dans la littérature dans le cas des systèmes hybrides tempérés, c'est-à-dire dans le cas des systèmes hybrides où le caractère vapogène est prédominant (la pression contrôle la température).

III.4.1.1 Méthode de Leung *et al.* [1987]

Cette méthode est recommandée pour les systèmes qui montrent un comportement vapeur prédominant à l'ouverture de l'évent [Friedel *et al.*, 2000]. Leung *et al.* proposent d'utiliser l'équation développée pour les systèmes purement vapogènes [Leung, 1986b] :

$$A = \frac{m_0 \dot{q}_R}{G_c \left[\left(\frac{V}{m_0} \frac{h_{vl}}{v_{vl}} \right)^{0,5} + (C_{pl} \Delta T)^{0,5} \right]^2} \quad \text{Équation 36}$$

La différence avec la méthode de calcul pour les systèmes purement vapogènes se situe au niveau du calcul du flux massique critique (G_c) qui prend ici en compte la présence des phases vapeur et gaz :

$$G_c = \left(1 - \frac{\bar{P}_v}{\bar{P}} \right) G_{cgaz} + \frac{\bar{P}_v}{\bar{P}} G_{cvap} \quad \text{Équation 37}$$

Avec :

$$\bar{P} = 0,5(P_S + P_{\max}) \quad \text{et} \quad \bar{P}_v = \frac{P_S \dot{N}_v}{\dot{N}_v + \dot{N}_g}$$

$$\left(\dot{N}_v \right)_{Tset} = m_t C_{vl} \frac{\left(\frac{dT}{dt} \right)_{Tset}}{\left(T_{set} \left(\frac{dP}{dt} \right)_{Tset} \right)} \quad \text{et} \quad \left(\dot{N}_g \right)_{Tset} = \frac{V_g}{P_S \left(\frac{dP}{dt} \right)_{Tset}}$$

T_{set} : température à laquelle l'événement s'ouvre.

\bar{P} : pression moyenne dans le réacteur

\bar{P}_v : pression partielle moyenne de vapeur

$\left(\dot{N}_g\right)_{Tset}$ et $\left(\dot{N}_v\right)_{Tset}$: vitesses de production volumique de gaz et de vapeur respectivement, mesurées en calorimètre adiabatique à T_{set} .

Le flux massique de gaz (G_{cgaz}) est calculé par la méthode de Bernoulli pour les fluides incompressibles :

$$G_{cgaz} = [2v_l (P_{max} - P_{atm})]^{0,5} \frac{m_0}{V} \quad \text{Équation 38}$$

Le flux massique de vapeur (G_{cvap}) est calculé par le modèle ERM [Fauske 1985b] valable pour les écoulements liquide-vapeur :

$$G_{cvap} = 0,9 \left(\frac{d\bar{P}_v}{dT} \right)_{Tset} \left(\frac{T_s}{C_{pl}} \right)^{0,5} \quad \text{Équation 39}$$

III.4.1.2 Méthode de Leung [1992]

Leung propose une méthode de dimensionnement pour les systèmes hybrides. Il s'agit de l'approche des systèmes hybrides la plus approfondie à ce jour. Leung indique toutefois qu'elle ne s'applique qu'aux systèmes hybrides tempérés. Elle est basée sur les bilans massique et énergétique valables pour un réacteur siège d'une réaction hybride (équations 2, 3 et 4). L'introduction du bilan énergétique est important ici car il contrôle la vaporisation.

Les gaz incondensables obéissent à la loi des gaz parfaits (équation 6). L'équation d'état de la vapeur du constituant à l'ébullition est représentée par l'équation d'Antoine (équation 7). La pression totale P est la somme des pressions partielles de vapeur (P_v) et de gaz incondensable (P_g).

Leung intègre analytiquement ces équations, à l'aide de variables adimensionnelles, en supposant que pendant le fonctionnement de l'événement :

- Le flux massique évacué à l'événement est constant.
- Le contenu du réacteur est homogène.
- Le flux thermique et le flux de gaz incondensables produits par unité de masse réactionnelle (\dot{q}_R et \dot{m}_g) sont constants.

- Les propriétés physiques du milieu réactionnel sont constantes.

Remarque : c'est par ces hypothèses que ce qui suit n'est applicable qu'aux systèmes hybrides tempérés.

La solution de l'équation implicite suivante donne le temps adimensionnel (Γ) nécessaire pour atteindre le turnaround :

$$\frac{y_{g0}}{\alpha_0} W_{g0} \left[\frac{\frac{\alpha_0}{1-\alpha_0} (1-2\Gamma) - \Gamma^2}{\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0} \left(\Gamma + \frac{\alpha_0}{1-\alpha_0} \right)^2} \right] + \frac{(1-y_{g0})}{(1-\alpha_0)\omega_s} W_{v0} \left[1 - \frac{W/W_{v0}}{(1-\Gamma)^2} \right] = 0 \quad \text{Équation 40}$$

avec :

y_{g0} : fraction molaire initiale de gaz incondensable

$W_{g0} = m_0 \dot{m}_g \frac{v_{g0}}{v_0}$: échelle caractéristique de débit de gaz

$W_{v0} = \frac{m_0 \dot{q}}{h_{vl0}} \frac{v_{vl0}}{v_0}$: échelle caractéristique de débit de vapeur

ω_s : paramètre d'écoulement diphasique (méthode ω)

Cette équation montre que Γ est une fonction de W/W_{v0} , du taux de vide initial (α_0) et d'un paramètre adimensionnel appelé par l'auteur *paramètre de système hybride K* :

$$K = \frac{(1-y_{g0})}{y_{g0}} \frac{\alpha_0}{(1-\alpha_0)\omega_s} \frac{W_{v0}}{W_{g0}} \quad \text{Équation 41}$$

K permet de déterminer si le système hybride est plus proche d'un système vapogène ou d'un système gassy :

Leung montre que :

- Si K est faible devant 1, le système est proche d'un système gassy. La valeur Γ est alors

$$\text{donnée par : } \Gamma = \frac{\alpha_0^{0,5}}{1 + \alpha_0^{0,5}}$$

- Si K est important devant 1, le système est proche d'un système vapogène. La valeur Γ

$$\text{est alors donnée par : } \Gamma = 1 - \left(\frac{W}{W_{v0}} \right)^{0,5}$$

Cette méthode permet donc de déterminer l'aire de l'événement grâce à la valeur de K et α_0 et donc de Γ . L'aire de l'événement est ainsi donnée par : $W = GA$. Le flux massique est déterminé par la méthode ω relative aux écoulements liquide + gaz + vapeur (A.III.2.1).

III.4.1.3 Méthode Creed *et al.* [1990]

La méthode de dimensionnement pour les systèmes hybrides proposée par Creed *et al.* [1990], et souvent reprise depuis [documentation du calorimètre ARSST ; Leung, 1995 ; Fauske, 1998], n'est à appliquer que si le dimensionnement réalisé avec une formule purement gassy (équation 27) donne une aire d'événement que l'utilisateur considère comme trop importante (voir diagramme de décision en Annexe.IV.2).

L'idée est de réaliser un test où le caractère tempéré peut s'exprimer. La température de tempérage T_{set} étant déterminée, l'événement est dimensionné sur la base des vitesses de montée en température et en pression mesurées à T_{set} . Ces données expérimentales sont obtenues grâce à l'essai réalisé antérieurement sous une pression initiale égale à la pression maximale admissible (P_{MAP}).

La méthode ainsi proposée fait les hypothèses suivantes :

- conservation de la masse réactionnelle initiale jusqu'au turnaround ($m = m_0$)
- écoulement diphasique homogène au turnaround + hypothèse du contenu du réacteur homogène.
- la pression maximale atteinte ne dépasse pas la pression d'ouverture de l'événement de plus de 20% : $P_{max} = 1,2 \times P_s$

Dans un premier temps, un calcul d'événement est réalisé avec une équation valable pour un système purement gassy :

$$A = 5,6 \times 10^{-6} \frac{1}{F} \frac{m_0}{m_t} \frac{(dP/dt)_{Tset}}{P_s^{3/2}} \quad \text{Équation 42}$$

Dans un second temps, un calcul de l'événement avec une équation valable pour les systèmes vapogènes est réalisé :

$$A = 1,5 \times 10^{-5} \frac{m_0}{F} \frac{(dT/dt)_{Tset}}{P_s} \quad \text{Équation 43}$$

Ce dernier calcul est basé sur l'hypothèse d'un écoulement diphasique liquide-vapeur homogène à l'équilibre.

Pour les deux équations précédentes les unités utilisées sont : A en m^2 , m_0 et m_t en kg, P_s en psi abs, \dot{P}_s en psi/min, \dot{T}_s en $^{\circ}C/min$. L'aire choisie pour tenir compte du caractère hybride est la plus grande des deux aires obtenues par les deux calculs précédents.

III.4.1.4 Méthode de Waldram [1994]

Waldram reprend l'équation 36 en remplaçant le terme au dénominateur $\frac{h_{vl}}{v_{vl}}$ par

l'expression $\frac{P_v}{P_s} T_{set} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{Tset}$ grâce à la relation de Clapeyron. D'où :

$$A = \frac{m_0 \dot{q}_R}{G_c \left[\left(\frac{V}{m_0} \frac{P_v}{P_s} T_{set} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{Tset} \right)^{0,5} + (C_{pl} \Delta T)^{0,5} \right]^2} \quad \text{Équation 44}$$

Pour rester du côté de la sécurité, Waldram utilise la valeur minimale du rapport $\frac{P_v}{P_s}$ pendant

l'évacuation. La vitesse de production d'énergie due à la réaction chimique \dot{q}_R est définie comme la moyenne entre l'instant où s'ouvre l'évent et où la pression maximale est atteinte (Leung 1986 b). Le flux massique critique pour un mélange liquide vapeur est estimé par :

$$G_c = \left(\frac{dP}{dT} \right)_{Tset} \left(\frac{T_{set}}{C_{pl}} \right)^{0,5} \quad \text{Équation 45}$$

III.4.2 Méthodes pour les systèmes hybrides non tempérés :

Pour ces systèmes réactionnels il n'y a pas de méthode de dimensionnement prenant en compte véritablement l'influence de la vapeur (aussi minime soit elle). Il est proposé d'utiliser les calculs pour les systèmes gazogènes (avec l'hypothèse de la production volumique de vapeur négligeable devant la production volumique de gaz) [Leung *et al.*, 1987].

Les systèmes hybrides non tempérés sont justement ceux qui nous intéressent. Cela veut dire que nous ne disposons pas de littérature pour notre problème.

III.4.3 Méthode supposant l'évacuation monophasique : Fauske 2000

Pour les systèmes hybrides Fauske [2000] propose de dimensionner l'évent en faisant les hypothèses suivantes :

- Il n'y a pas d'évacuation de masse réactionnelle pendant Δt (au turnaround $m = m_0$)
- Le débit évacué au turnaround est monophasique (gaz).

La formule de dimensionnement de l'aire de l'évent dans le cas d'un écoulement gazeux critique au turnaround est :

$$A = \frac{1}{0,61C_D} \left[\left(\frac{m_0}{h_{vl}} \frac{C_p}{P_{\max}} \left(\frac{dT_e}{dt} \right)_{\max} \sqrt{\frac{RT}{M_{wv}}} \right) + \left(\frac{m_0}{m_t} \frac{V_e}{P_{\max}} \left(\frac{dP_e}{dt} \right)_{\max} \sqrt{\frac{M_{wg}}{RT}} \right) \right] \quad \text{Équation 46}$$

Si l'écoulement gazeux est sub-critique la formule de dimensionnement devient :

$$A = \frac{1}{C_D} \left[\left(\frac{m_0}{h_{vl}} \frac{C_p}{P_{\max}} \left(\frac{dT_e}{dt} \right)_{\max} \sqrt{\frac{RT}{M_{wv}}} \right) + \left(\frac{m_0}{m_t} \frac{V_e}{P_{\max}} \left(\frac{dP_e}{dt} \right)_{\max} \sqrt{\frac{M_{wg}}{RT}} \right) \right] \left[\frac{1}{2(1 - P_{atm}/P)} \right]^{0,5} \quad \text{Équation 47}$$

IV. Méthodes de dimensionnement en similitude

Parallèlement à la méthode DIERS, il existe des méthodes de dimensionnement basées sur le principe de similitude. Les méthodes dites « en similitude », simples dans leur principe, tentent de reproduire expérimentalement au niveau d'une maquette (reproduction du réacteur à échelle réduite) l'ensemble des phénomènes mis en jeux à grande échelle au cours d'un emballement de réaction.

IV.1 Principe

Les méthodes « en similitude » visent à réaliser une similitude à trois niveaux [Véchet *et al.*, 2006] :

- **similitude de la géométrie** (surtout en ce qui concerne le taux de remplissage), comme pour toute maquette.
- **similitude de la cinétique chimique** : Les réactions chimiques étudiées doivent être les mêmes aux deux échelles et se produire à la même vitesse. Pour obtenir la même cinétique de réaction aux deux échelles, les échanges de chaleurs doivent être reproduits³.
- **similitude de l'hydrodynamique** : C'est ce qui fait la principale différence avec la méthode DIERS. L'hydrodynamique n'est pas évaluée par modélisation. La méthode en similitude fait l'hypothèse que l'écoulement valable à l'échelle réduite est représentatif de celui qui aurait lieu à plus grande échelle et donc que l'hydrodynamique est similaire.

Si les trois similitudes sont respectées, alors deux réacteurs avec le même rapport A/V conduisent à la même évolution de la pression avec le temps [Friedel *et al.*, 2000]. La technique consiste donc à déterminer le rapport A/V correct pour la maquette, celui tel que la pression ne dépasse pas un seuil acceptable, puis à extrapoler en conservant le rapport A/V [Harmon *et al.*, 1970].

La Figure 10 montre les différences fondamentales entre les méthodes DIERS et les méthodes en similitude.

³ Il est à noter que la chaleur évacuée par les parois du réacteur diminue quand la taille du réacteur augmente (puisque le rapport de la surface mouillée au volume de réactif diminue et que l'épaisseur des parois augmente) [Friedel *et al.*, 2000].

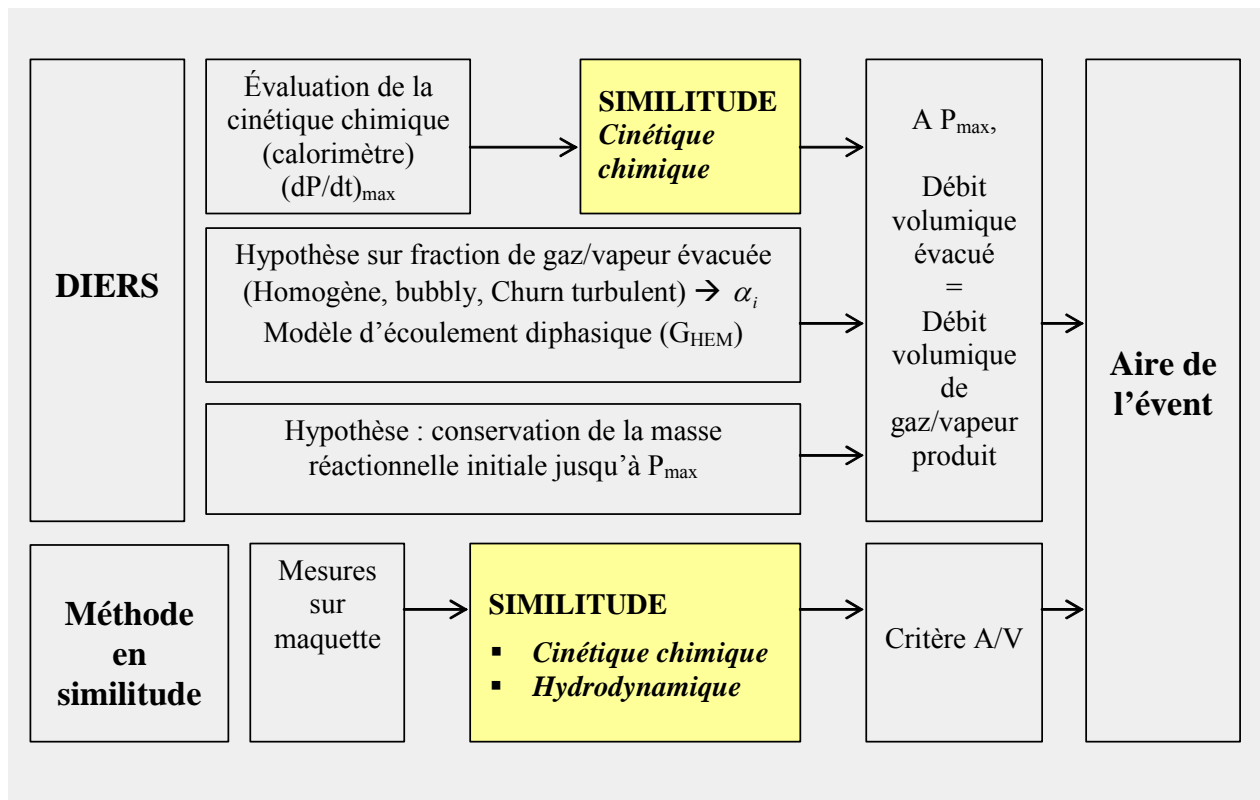


Figure 10 : Différences entre l'approche « en similitude » (méthode ONU) et la méthode calorimétrique DIERS pour un système gassy

IV.2 Une méthode en similitude : la méthode ONU 10 litres

La méthode 'ONU 10 litres', moins répandue que la méthode DIERS, est une méthode en similitude utilisée dans le calcul d'évent pour les décompositions de peroxydes organiques (utilisation imposée par la réglementation UNECE). En effet, la famille des peroxydes est une espèce chimique très susceptible de subir des décompositions violentes si l'enceinte de stockage est soumise à un apport de chaleur extérieur pour laquelle la méthode DIERS ne conduit pas à des dimensions réalistes.

Elle préconise l'utilisation d'un réacteur de 10 litres afin de déterminer la surface d'évent minimale permettant de protéger un réservoir contre le risque d'éclatement en cas d'incendie. Le but de la manipulation est de simuler un incendie en réalisant un apport d'énergie par les résistances chauffantes et de provoquer ainsi la décomposition de l'espèce étudiée.

La section de passage de l'orifice calibré doit être suffisante pour que la pression ne dépasse jamais la pression maximale de service du récipient, par exemple la citerne routière.

La méthode ONU simule par un petit orifice ou une petite soupape l'organe qui sert, sur les capacités industrielles, à maintenir la pression constante lors des opérations de remplissage ou de vidange (orifice de respiration ou « feed-bleed system »).

Remarque : Cette méthode est très laborieuse et les mesures de sécurité à observer sont très lourdes (ex : distance de sécurité importante – zone pyrotechnique, manipulation à distance de la part des opérateurs, ...).

Une copie de l'Annexe 5 du « Manuel ONU d'épreuves et critères » qui décrit cette technique est disponible en Annexe.V.

IV.3 Validité du critère A/V

Quelques auteurs ont évalué expérimentalement la validité du critère d'extrapolation $A/V = \text{constante}$.

De Groot *et al.* [1981] étudient la décomposition du bis(3,5,5-triméthyl hexanoyl) peroxyde (37,5% en masse) dans l'isododécane avec deux réacteurs de 33 et 234 litres. La Figure 11 montre ΔP (surpression maximale par rapport à la pression d'ouverture de l'évent) en fonction des différents rapports A/V testés aux deux échelles. Les auteurs constatent que, à la dispersion près, la courbe obtenue avec le réacteur de 33 litres se superpose avec la courbe obtenue avec le réacteur de 234 litres. Ils en concluent que le critère $A/V = \text{constante}$ est pertinent pour réaliser une extrapolation.

Le même système réactionnel a été testé par Wakker & al. [1996] en réacteur de 8,3 litres et par AKZO [Schuurman, 1996] en réacteur de 9 litres. Hare *et al.* [2001] reprennent l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. L'ensemble des données récoltées constituent un panel de mesures effectuées sur des réacteurs de 8,3 – 9 – 33 et 234 litres. La Figure 8, que nous avons présenté en III.3.4, montre que l'ensemble des points expérimentaux se place approximativement sur la même courbe. Hare & al. confirment la validité du critère d'extrapolation $A/V = \text{constante}$. Burchett [1980] montre par contre que l'utilisation de ce critère dans le cas d'un système tempéré (polymérisation de chlorobutadiène) n'est pas du côté de la sécurité.

Plus généralement, peu de données expérimentales sont disponibles pour juger de la validité du critère A/V pour les systèmes non tempérés.

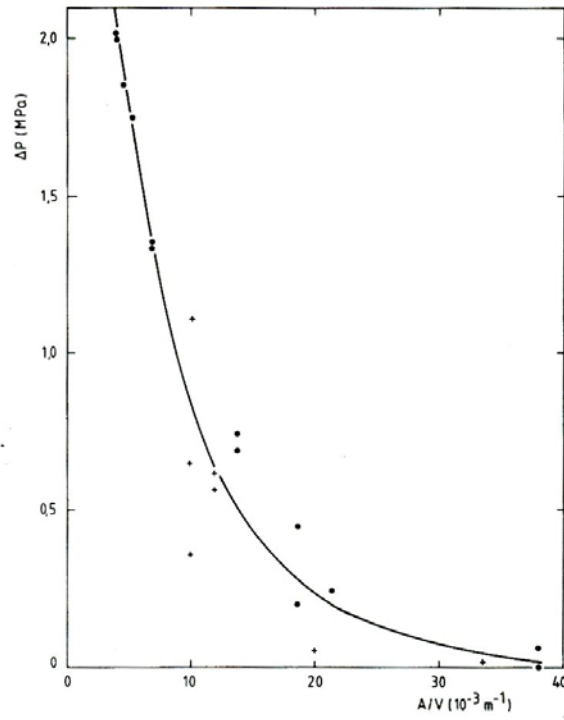


Figure 11 : $\Delta P=f(A/V)$ pour la décomposition du système bis(3,5,5-trimethyl hexanoyl) peroxide (37.5 %w/w) dans isododecane dans des réacteurs de 33 (●) et 234 (+) litres. (taux de remplissage 80%). [De Groot *et al.*, 1981]

V. Conclusion : notre démarche

Notre étude bibliographique nous a orienté vers l'étude des systèmes non tempérés. Cette orientation a été motivée par les éléments suivants :

- C'est un sujet qui présente un fort intérêt pour les industriels concernés par le dimensionnement d'évent. Cela a pu être confirmé au cours des nombreuses rencontres que nous avons eues avec eux.
- La littérature indique que les méthodes de dimensionnement basées sur la calorimétrie adiabatique (méthodes DIERS) pour les systèmes gassy peuvent être largement surdimensionnantes, alors que les méthodes en similitude fournissent des aires d'évent plus réalistes. Le problème de surdimensionnement des événements est particulièrement important pour la famille des peroxydes organiques (d'où l'intérêt que portent les industriels à ce sujet de recherche).
- Dans la littérature, peu d'essais de blowdown de systèmes produisant des gaz incondensables sont disponibles. Il y a un manque de validation des méthodes proposées.
- Plus généralement, très peu de recherches sont consacrées aux systèmes gassy et hybrides (contrairement aux systèmes « vapogènes »). Il s'agit d'un domaine de recherche où il reste énormément de choses à réaliser tant au niveau expérimental que théorique.

Devant ce constat, nous nous sommes fixé l'objectif d'établir une méthode de dimensionnement qui puisse être plus réaliste, moins surdimensionnante, tout en restant à l'échelle du laboratoire et facile à mettre en œuvre.

V.1.1 Définition d'une piste de recherche

Au sein des systèmes non tempérés, nous choisissons dans un premier temps de restreindre notre champ aux systèmes gassy, ce qui devrait nous donner plus de chances d'aboutir. En effet, les phénomènes mis en jeu sont plus simples qu'en présence simultanée de gaz incondensables et de vapeur.

Notre étude bibliographique des méthodes de dimensionnement pour les systèmes gassy nous a permis de mettre en évidence des hypothèses utilisées dans la construction des formules de dimensionnement :

- conservation de la masse réactionnelle initiale au turnaround,

- évaluation du débit évacué par G_{HEM} + hypothèse du contenu du réacteur homogène,
- cinétique de réaction maximale au turnaround,
- $\dot{m}_{g \text{ max}}$ et $T_{P_{\text{max}}}$ sont estimés en calorimètre adiabatique.

Certaines de ces hypothèses peuvent être irréalistes et mener au surdimensionnement.

Nous avons suivi la piste qui consiste à estimer expérimentalement la masse évacuée au turnaround pour :

- évaluer l'importance de sa contribution au surdimensionnement,
- prendre en compte cette masse évacuée dans les méthodes de dimensionnement d'événement, si cette mesure peut être extrapolée à grande échelle.

A cette fin nous avons décidé de concevoir un dispositif expérimental à l'échelle du laboratoire permettant :

- de réaliser des essais d'emballage de réaction d'un système non tempéré,
- de simuler des ouvertures d'événement,
- d'obtenir des mesures en temps réel de la masse évacuée.

V.1.2 De la mesure de la masse évacuée à la construction d'un outil de dimensionnement

L'outil que nous avons développé à l'échelle du laboratoire est une extension du calorimètre adiabatique VSP2. Nous nous sommes rendus compte dans le courant de notre étude que le dispositif expérimental construit pour suivre l'évolution de la masse évacuée constituait en lui-même un outil de dimensionnement en similitude. Nous l'avons nommé « **Maquette à 0,1 litre** ».

Nous verrons que l'outil que nous avons conçu combine les avantages des méthodes en similitude de type ONU et des méthodes DIERS. En effet, il permet de réaliser à *l'échelle du laboratoire* des *essais en similitude* faisant appel à moins de modèles et donc moins d'hypothèses, ce qui le rend moins surdimensionnant que la méthode DIERS classique. Les conditions expérimentales sont beaucoup moins lourdes que pour la méthode ONU qui, du fait des masses réactionnelles testées (une dizaine de kg au maximum), est très difficile à mettre en œuvre et nécessite des mesures de sécurité particulièrement lourdes (périmètre de sécurité, zone pyrotechnique).

Les objectifs de la maquette à 0,1 litre sont les suivants par ordre de priorité :

- détermination directe du rapport A/V nécessaire à la protection d'une enceinte : cela implique un travail de validation de l'outil permettant de déterminer si les A/V obtenus restent du côté de la sécurité
- mesure de la masse évacuée : l'observation des historiques de masse évacuée permettra de juger du réalisme des hypothèses de la méthode DIERS classique.
- compréhension des phénomènes qui ont lieu lors d'un essai d'emballement avec ouverture d'évent.
- obtention d'informations expérimentales sur le déroulement d'un blowdown pour pouvoir discuter l'importance de chacune des hypothèses surdimensionnantes de la méthode DIERS classique.

PARTIE B :
ÉTUDE EXPERIMENTALE

Le calorimètre adiabatique VSP2 est conçu pour réaliser des emballements de réaction dans volume donné (la cellule de test ou l'enceinte de confinement), pour caractériser les comportements thermodynamique et chimique. L'idée que nous avons suivie consiste à transformer cet appareil en une maquette de réacteur muni d'un évent, qui reproduit en similitude approchée à la fois les comportements thermodynamique et chimique du système réactionnel mais aussi l'hydraulique dans le réacteur (level swell) et dans l'évent (écoulement diphasique), et donc aussi l'évacuation de masse pendant le blowdown. Cette transformation passe par l'ajout d'une ligne destinée à simuler l'évent de sécurité, ainsi que l'évent de respiration (feed-bleed system).

A l'origine nous avons réalisé cette maquette avec comme seul objectif d'évaluer l'importance de la masse évacuée comme facteur de surdimensionnement d'où l'installation d'un système de mesure de la masse évacuée. Mais il nous est vite apparu qu'elle pouvait servir d'outil de dimensionnement en similitude, comme le réacteur ONU 10 litres.

Cette partie a deux objectifs :

- la mise au point de la maquette à 0,1 litre : dans le premier chapitre nous réalisons une description détaillée de la maquette à 0,1 litre. La technologie mise en œuvre pour la réalisation des essais d'emballement de réaction avec ouverture d'évent, appelés « essais blowdown » et des mesures dynamiques de masse évacuée est décrite.
- l'étude expérimentale d'un système non tempéré avec le calorimètre adiabatique VSP2 et avec la maquette à 0,1 litre. La réaction de décomposition de l'hydroperoxyde de cumène (HPOC) a été retenue à cet effet.

I. Maquette à 0,1 litre

L'outil que nous avons construit est une extension du calorimètre adiabatique *Vent Sizing Package II* (VSP2). Nous avons réalisé les travaux suivants :

- amélioration de la technologie du VSP2,
- ajout d'une ligne de respiration et d'une ligne d'évent de sécurité permettant de réaliser en similitude le blowdown sur un réacteur,
- ajout d'un système de mesure en temps réel de la masse réactionnelle évacuée au cours de l'emballlement.

Le VSP2 modifié et étendu constitue ce que nous avons appelé « *Maquette à 0,1 litre* ».

L'objectif ultime de cet outil est d'obtenir directement la valeur de rapport A/V nécessaire pour protéger l'installation à grande échelle.

I.1 L'outil de base : le VSP2 et les améliorations

I.1.1 Principe et description

Le *Vent Sizing Package II* (VSP2) est un calorimètre adiabatique de réaction commercialisé par Fauske Associates (FAI). Il est destiné à l'étude d'emballlements de réactions dans le but d'obtenir les données nécessaires au dimensionnement d'événements. La Figure 12 montre le schéma du calorimètre.

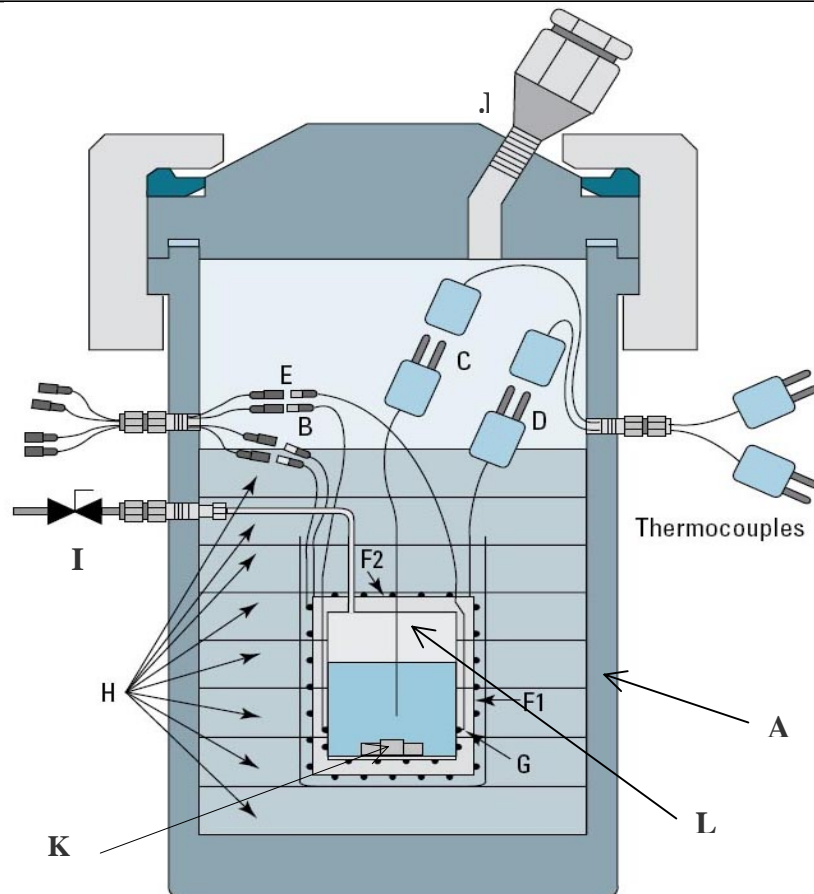
Les conditions du procédé ou les dérives de celui-ci sont reproduites dans une cellule métallique cylindrique d'environ 110 ml sous agitation, elle-même placée dans une enceinte de confinement de 4 litres en acier inoxydable qui présente une pression de service de 130 bar. La paroi de faible épaisseur de la cellule (0,13 mm) lui confère une capacité thermique faible devant celle de l'échantillon (le fournisseur indique qu'un coefficient d'adiabaticité ϕ de l'ordre de 1,05 à 1,08 peut être facilement obtenu pour des charges de 80 g d'échantillon liquide ou solide).

Le chauffage de l'échantillon est assuré par une résistance chauffante directement en contact avec la cellule, qui constitue le *four principal*.

Le VSP2 permet la réalisation d'emballlement en conditions adiabatiques grâce à une autre résistance chauffante, qui englobe la cellule de mesure et constitue le *four de garde*. Le

système de régulation de température maintient la température du *four de garde* égale à la température de l'échantillon. L'adiabaticité est ainsi approchée.

La réaction d'emballement puis le blowdown conduisant à des variations rapides et importantes de la pression dans la cellule de réaction, l'éclatement ou l'écrasement de cette dernière est évité grâce à la régulation de la pression dans l'enceinte de confinement (enceinte de 4 litres) par un système d'injection d'azote.



A : Enceinte de confinement de 4 litres

B : Connecteurs électriques du four de garde

C : Thermocouple T1 mesurant la température du liquide

D : Thermocouple T2 mesurant la température du four de garde

E : Connecteurs électriques du four principal

F1 + F2 : Four de garde permettant l'adiabaticité

G : four principal

H : Disque de calorifuges

I : Vanne trois voie (bypass et injection des réactifs)

J : Disque de rupture de l'enceinte de confinement (taré à

K : Barreau magnétique

L : Cellule de test

Figure 12: Enceinte de confinement contenant une cellule fermée

Les paramètres suivants sont enregistrés en permanence pendant l'essai : la température de l'échantillon et du *four de garde* (respectivement T_1 et T_2) ; la pression dans la cellule et dans l'enceinte de confinement (respectivement P_1 et P_2).

Notre objectif étant de réaliser des essais qui simulent à l'échelle l'emballement et le blowdown associé, nous avons utilisé le VSP2 avec des cellules de réaction ouvertes vers l'extérieur de l'enceinte de 4 litres : les cellules *type blowdown* (Figure 13). Ces cellules constituent le réacteur dans lequel l'emballement a lieu à l'échelle du laboratoire.



Figure 13: Cellule *type blowdown*

I.1.2 Incertitudes inhérentes au calorimètre d'origine

I.1.2.1 Incertitudes

➤ Mesure de pression et de température :

	Type de capteur	Gamme	Résolution
Mesure de pression	Réductance variable	0-140 bar	$\pm 0,0337$ bar
Mesure de température	Thermocouple type K	0°C à 1372°C	$\pm 0,3$ °C

➤ Masse réactionnelle injectée

Le mélange réactionnel est préparé dans des béchers en verre puis transvasé dans la seringue d'injection du VSP2. L'incertitude sur la masse réactionnelle injectée dans la cellule est évaluée à :

$$\frac{\delta m_{\text{injectée}}}{m_{\text{injectée}}} = 1\% \text{ au maximum}$$

➤ Volume de la cellule

Une incertitude sur le volume de la cellule, vient du fait que celle-ci a des parois fines et qu'elle peut être sujette à des variations de volume dues à la différence de pression entre l'intérieur de la cellule et l'enceinte de confinement (ΔP) pendant un essai.

Le volume d'une cellule neuve varie de 3% pour $\Delta P = 2$ bar ($P1 > P2$), ce qui correspond au ΔP moyen en cours d'un essai de blowdown.

$$\frac{\delta V_{cellule}}{V_{cellule}} = 3 \%$$

En cas d'emballement très violent (lorsque la vitesse de montée en pression de l'enceinte est très inférieure à celle de la cellule), le gonflement de la cellule peut aller jusqu'à 23% de son volume initial (110 ml à 135 ml).

I.1.2.2 Ecart à l'adiabaticité

Le calorimètre n'est pas parfaitement adiabatique. Les parois de la cellule de mesure absorbent une partie de la chaleur dégagée par la réaction. Les mesures de température et de vitesse de montée en température doivent être corrigées d'un facteur ϕ surtout dans le cas de mesures destinées à être utilisées avec les méthodes de dimensionnement :

$$\phi = \frac{m_{\text{échantillon}} C_{p \text{ échantillon}} + m_{\text{cellule}} C_{p \text{ cellule}}}{m_{\text{échantillon}} C_{p \text{ échantillon}}}$$

Le facteur ϕ est donc fonction du taux de remplissage de la cellule. Plus le taux de remplissage diminue, plus le facteur ϕ augmente. La Figure 14 montre l'évolution de ϕ en fonction du taux de remplissage. Nous avons pris comme exemple une cellule fermée remplie d'eau ($C_p \text{ eau} = 4180$ J/kg, $C_p \text{ cellule} = 500$ J/kg, masse cellule = 0,037 kg). On peut voir qu'un facteur d'adiabaticité inférieur à 1,1 peut être obtenu en travaillant à des taux de remplissage supérieurs à 40%. Il est généralement plus fort pour d'autres fluides ayant un C_p plus faible que l'eau.

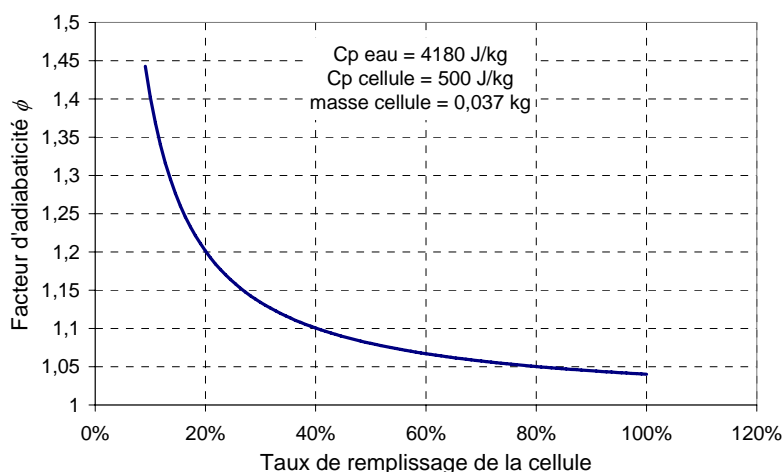


Figure 14 : Variation du facteur d'adiabaticité en fonction du taux de remplissage ;
liquide utilisé : eau

I.2 Ajout des lignes d'évent

Nous avons ajouté au calorimètre d'origine, monté avec une cellule de *type blowdown*, un dispositif permettant de simuler des ouvertures d'évent.

I.2.1 Principe et description

Nous avons voulu reproduire à l'échelle du VSP2, les deux systèmes d'évacuation présents sur les réacteurs ou réservoirs chimiques (enceinte de stockage, citerne de transport) :

- **l'évent de sécurité** lui-même (le disque de rupture), qui s'ouvre lorsque la pression dans le réacteur atteint une valeur seuil permettant ainsi l'évacuation du mélange diphasique.
- **l'orifice de respiration** (feed-bleed system) destiné à éviter les éventuelles variations de pression lors du remplissage (ou de la vidange). Cet orifice est ouvert en permanence. Il est nettement plus petit que l'évent de sécurité et il est supposé n'évacuer que du gaz.

Sur notre outil, le disque de rupture est simulé par l'installation d'une ligne « principale » d'évacuation appelée *ligne d'évent* qui permet l'ouverture de la cellule vers l'extérieur lorsque la pression dans la cellule atteint une valeur de consigne (souvent 4,5 bar) et la simulation de différentes aires d'évent. L'orifice de respiration est simulé par une deuxième ligne d'évacuation appelée *ligne de respiration* (Figure 15 et Figure 16).

I.2.1.1 Ligne d'évent

La sortie principale de la cellule blowdown est prolongée (à l'extérieur de l'enceinte de 4 litres) par la *ligne d'évent*. Cette ligne est réalisée par une conduite en acier inoxydable de

diamètre extérieur 3,18 mm (1/8") et de diamètre intérieur 1,76 mm. Elle comporte une électrovanne à boisseau sphérique ¼ de tour ($C_v = 0,15$) de type « tout ou rien » suivie d'une vanne de réglage (vanne à pointeau ; $C_v < 0,03$). Elle se termine par une spirale en PTFE perforée sur toute sa longueur de façon à diffuser le jet de mélange liquide/gaz évacué (voir I.2.4). Lorsque la pression dans la cellule de test atteint la pression P_s , un signal d'ouverture est envoyé par le logiciel de pilotage à l'électrovanne ¼ de tour permettant ainsi l'ouverture de la cellule vers l'extérieur. Le débit évacué est fonction du réglage de la vanne pointeau. Cette vanne est destinée à simuler une tuyère idéale, lui-même représentatif de l'évent. Nous nous sommes arrangés pour que ce soit l'endroit où la perte de charge est la plus importante.

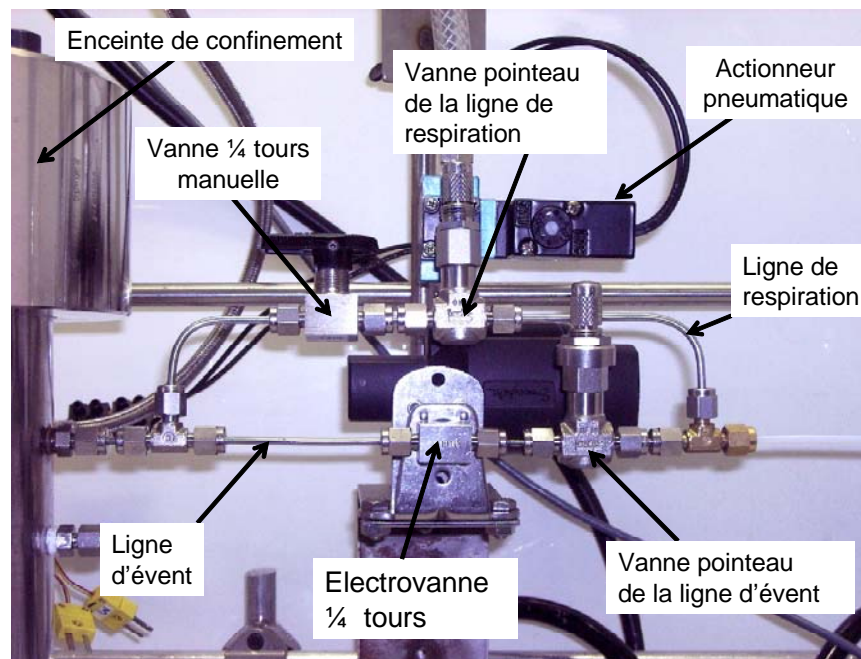


Figure 15 : Ligne d'évent et ligne de respiration

I.2.1.2 Ligne de respiration

Un piquage sur la *ligne d'évent* avant l'électrovanne ¼ de tour est réalisé pour mettre en place la *ligne de respiration*. Celle-ci est composée d'une vanne tout ou rien manuelle suivie d'une vanne de réglage (vanne à pointeau) ayant toutes les deux les mêmes caractéristiques que les vannes de la ligne d'évent. En général la vanne pointeau de la ligne de respiration est beaucoup plus fermée que celle de la ligne d'évent. Lors de l'emballement, la ligne de respiration permet de laisser s'échapper les gaz produits par la réaction de décomposition pour maintenir une pression proche de la pression atmosphérique. La pression dans le réacteur n'augmente que quand la ligne de respiration ne permet plus d'évacuer les gaz produits suffisamment rapidement.

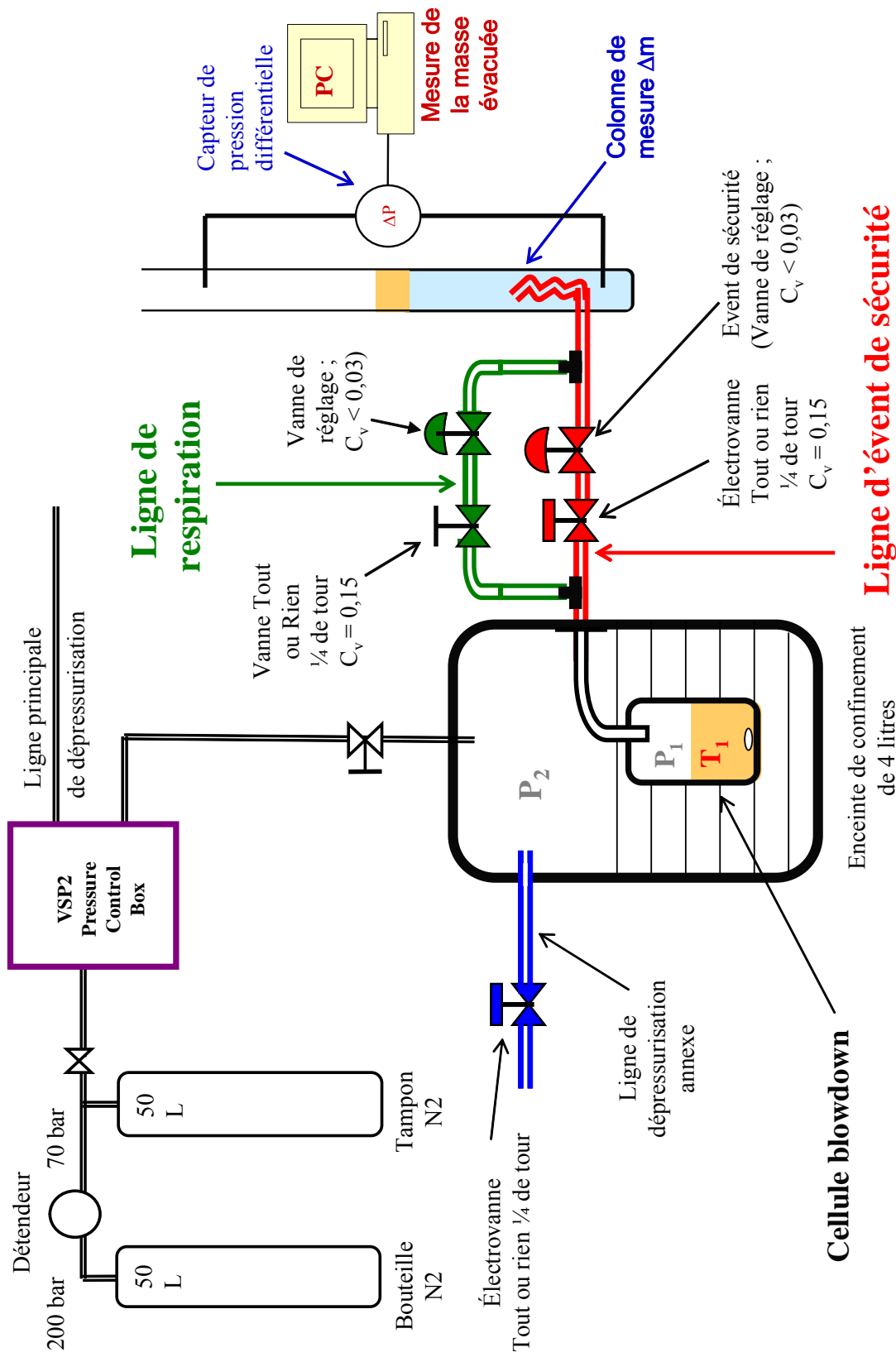


Figure 16: Schéma de la maquette à 0,1 litre



Figure 17 : Vue générale de la maquette à 0,1 litre

I.2.2 Caractérisation

L'objectif de notre installation est de déterminer directement le rapport A/V nécessaire pour protéger l'installation à grande échelle. Cependant, le dispositif d'évacuation que nous avons mis en place est constitué d'un ensemble d'éléments différents (conduite de 1/8'', vanne tout ou rien et vanne pointeau) qui fait que celui-ci reste relativement différent du disque de rupture après ouverture. Le choix de notre dispositif résulte de plusieurs raisons :

- Nous souhaitons que la plus grande partie de la perte de charge soit réalisée dans la vanne pointeau.
- La difficulté technologique et les délais qu'impliquent la réalisation d'un disque de rupture ou d'un orifice réel de diamètre intérieur de l'ordre du dixième de millimètre de diamètre.
- La nécessité de disposer d'un panel d'orifice de diamètres différents et de passer de l'un à l'autre.

Devant ce constat, il nous a paru acceptable de raisonner en terme de tuyère idéale équivalente. Plus précisément, pour chaque réglage de la vanne pointeau, nous avons cherché à déterminer le diamètre de la tuyère idéale s'approchant le plus de notre installation en terme de capacité de dépressurisation. C'est ce qu'on appelle « caractérisation de la ligne d'évacuation ».

I.2.2.1 Méthode

La caractérisation consiste dans un premier temps à mesurer la capacité de dépressurisation de la ligne d'évent en écoulement gazeux (N_2) pour un réglage donné de la vanne pointeau (mesuré en nombre de tours d'ouverture). Un modèle d'écoulement est ensuite utilisé pour évaluer le diamètre de la tuyère équivalente permettant d'obtenir la même capacité de dépressurisation que notre ligne d'évent.

Concrètement, il s'agit de déterminer le diamètre de la tuyère idéale qui donnerait approximativement la même courbe $\dot{m} = f(P)$ que la ligne d'évent avec de l'azote.

- a) Mesure de la capacité d'évacuation de la ligne d'évent

Le protocole suivant a été choisi :

- la cellule est reliée à l'enceinte par le bypass. Le volume de l'ensemble enceinte + cellule est préalablement déterminé en tenant compte de la présence du calorifuge (soit $V_e = 3,7$ litres). D'où $P = P1 = P2$
- Réglage de la vanne pointeau à un nombre de tours d'ouverture donné (entre 2 tours et la pleine ouverture, soit 10 tours)
- Pressurisation de l'enceinte (environ 13 bar).
- Ouverture de l'électrovanne tout ou rien pour permettre le passage du gaz dans la ligne d'évent. (La ligne de respiration reste fermée).
- Suivi de la diminution de pression de l'enceinte puis conversion en débit massique de gaz évacué.

En considérant la température et le volume de l'enceinte comme constants et en faisant l'hypothèse du gaz parfait, la conversion de la vitesse de dépressurisation de l'enceinte en débit massique de gaz est réalisée par la formule suivante :

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = \frac{V_e M_{wg}}{RT} \left(\frac{dP}{dt} \right) = f(P) \quad \text{Équation 48}$$

Avec

La courbe expérimentale $\dot{m} = f(P)$ de la ligne d'évent est ainsi obtenue.

b) Mesure de la capacité d'évacuation de la ligne de respiration

La même méthodologie est utilisée pour la ligne de respiration. Cette ligne évacue de très faibles débits. C'est pour cela que la mesure du débit d'azote est réalisée en dépressurant seulement la cellule de réaction (ce qui donne des valeurs de dP/dt plus facilement mesurables).

Remarque : la régulation automatique de la pression dans l'enceinte est préalablement activée.

c) Modèle d'évacuation à travers une tuyère idéale.

Le régime d'écoulement d'un gaz parfait à travers une tuyère idéale peut être subcritique ou critique selon le rapport entre pression en aval (P_{atm}) et en amont de la tuyère ($P = P1 = P2$) [Idelchik, 1994].

La valeur critique du rapport $\left(\frac{P_{atm}}{P} \right)$ est donnée par : $\left(\frac{P_{atm}}{P} \right)_{critique} = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\gamma/(\gamma+1)}$

γ : rapport des capacités calorifiques (C_p/C_v)

Pour l'azote et les autres gaz diatomiques, $\gamma \approx 1,4$ d'où : $\left(\frac{P_{atm}}{P}\right)_{critique} \approx 0,53$

On considère donc que le débit d'évacuation est critique pour $P > 1,9$ bar et subcritique pour $P < 1,9$ bar. Le débit d'évacuation est alors donné par les relations suivantes :

$$\dot{m}_{critique} = A \sqrt{\gamma P \rho_g \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad \text{Équation 49}$$

$$\dot{m}_{subcritique} = A \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} \rho_g P \left[\left(\frac{P_{atm}}{P}\right)^{2/\gamma} - \left(\frac{P_{atm}}{P}\right)^{(\gamma+1)/\gamma} \right]} \quad \text{Équation 50}$$

Particularité de la ligne de respiration :

L'outil de dimensionnement à 0,1 litre devant être comparé à la méthode « ONU 10 litres », l'objectif est d'obtenir une ligne de respiration ayant les mêmes caractéristiques en terme de capacité d'évacuation qu'un orifice idéal de 1 mm de diamètre sur un réacteur de 10 litres.

Nous assimilons cet orifice à un orifice ayant un coefficient de décharge ou coefficient de striction de 0,6 ($C_D = 0,6$). Ce coefficient est associé à la forme locale de l'orifice qui peut introduire une *vena contracta*. La section de passage du fluide est exprimée par $A = C_D A_{géométrique}$.

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{10 \text{ Litres}} = \left(\frac{dP}{dt}\right)_{Cellule}$$

$$\text{d'où} \quad \frac{\left(\dot{m}\right)_{10 \text{ Litres}} \frac{RT}{V_{10 \text{ Litres}} M_{wg}}}{V_{10 \text{ Litres}} M_{wg}} = \frac{\left(\dot{m}\right)_{Cellule} \frac{RT}{V_{Cellule} M_{wg}}}{V_{Cellule} M_{wg}}$$

Le débit massique à travers un orifice de 1 mm ($\left(\dot{m}\right)_{10 \text{ Litres}}$) est calculé par les modèles d'écoulement décrits ci-dessus (en prenant en compte C_D). Le débit massique d'évacuation à obtenir à l'échelle de la cellule ($\left(\dot{m}\right)_{Cellule}$) du VSP2 est donné par la relation suivante :

$$\left(\dot{m}\right)_{Cellule} = \left(\dot{m}\right)_{10 \text{ Litres}} \frac{V_{cellule}}{V_{10 \text{ Litres}}} \quad \text{Équation 51}$$

I.2.2.2 Résultats

a) Ligne d'évent

La Figure 18 représente les mesures obtenues pour une expérience de dépressurisation de l'enceinte de 4 litres avec la vanne de réglage ouverte à 2 tours (correspond à l'essai D, B.II.3.1). Nous constatons que, pour ce réglage, la ligne d'évent simule bien une tuyère idéale de 0,38 mm de diamètre. Nous avons estimé l'incertitude de l'ajustement à $\pm 0,005$ mm.

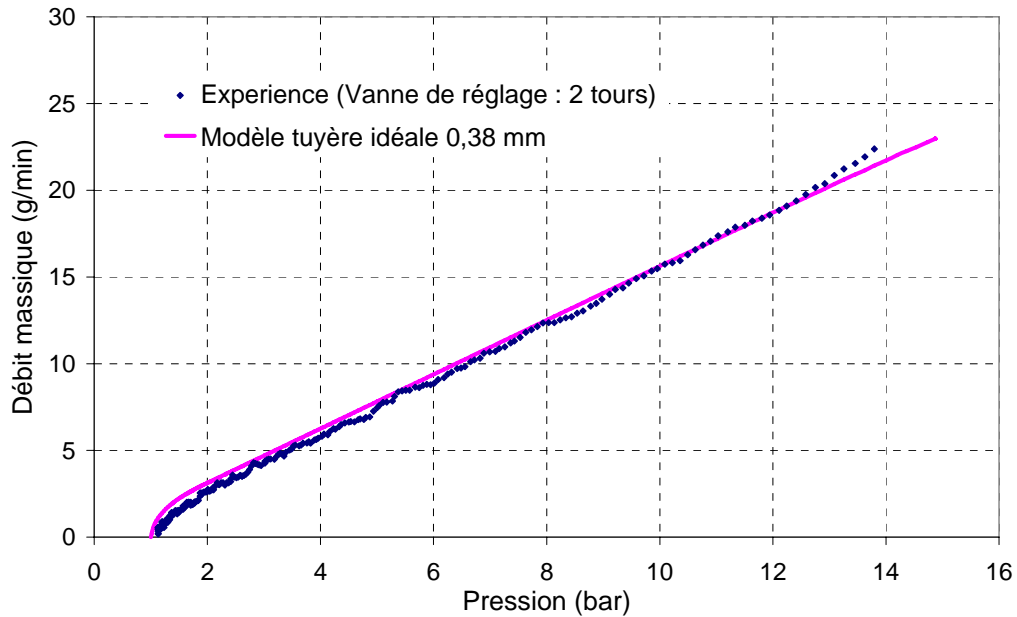


Figure 18 : Comparaison expérience et modèle d'orifice idéal pour la ligne d'évent

La Figure 19 rassemble les diamètres de tuyères idéales équivalentes obtenues pour les différentes ouvertures de la vanne pointeau testées, ainsi que les barres d'erreur associées. Deux configurations ont été testées (Tableau 2). La différence entre les configurations se situe au niveau de la longueur de la ligne d'évent et au niveau de la vanne utilisée (les deux vannes étant de même type : Swagelok SS4MG).

	Longueur de la ligne d'évent	Vanne pointeau SS-4MG
Configuration A	70 cm	Vanne n°1 (ouverture maximale 10 tours)
Configuration B	50 cm	Vanne n°2 (ouverture maximale 9,5 tours)

Tableau 2 : Configuration des lignes d'évent testées

Les résultats montrent que, d'une configuration à l'autre, on obtient approximativement les mêmes débits massiques de gaz et donc les mêmes diamètres équivalents. Cela nous permet de dire qu'une différence de l'ordre de la dizaine de centimètres sur la ligne d'évent ne

semble pas avoir d'influence perceptible sur le débit d'évacuation (ce qui est logique tant que l'essentiel de la chute de pression a lieu dans la vanne).

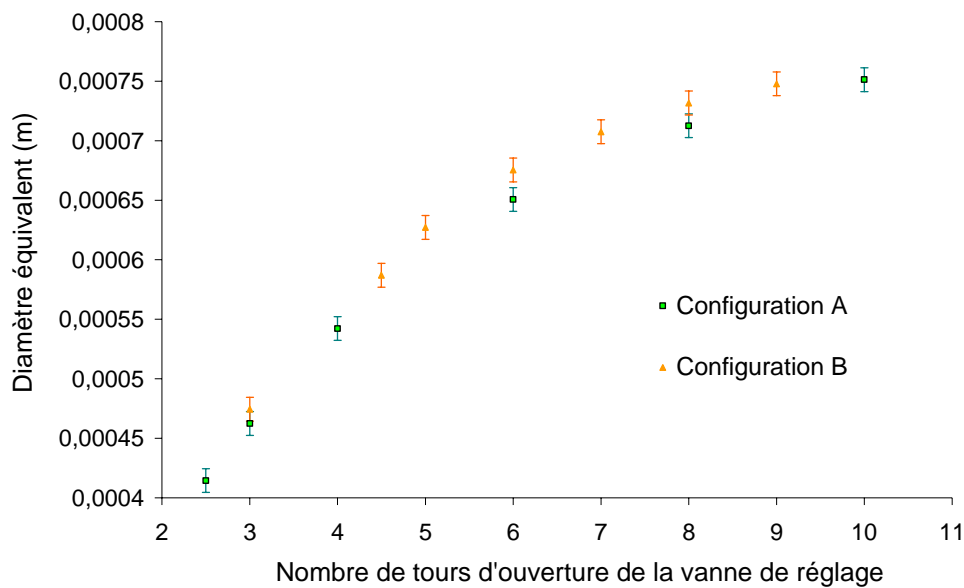


Figure 19 : Diamètre de tuyère idéale équivalente en fonction de l'ouverture de la vanne pointeau

b) Ligne de respiration

La Figure 20 montre le débit d'azote obtenu en ouvrant la vanne de réglage de la ligne de respiration à $\frac{3}{8}$ ^{ème} de tour. Le débit massique d'azote calculé par le modèle d'écoulement à travers un **orifice** de 1 mm de diamètre (avec $C_D = 0,6$) sur un réacteur de 10 litres est également représenté.

On constate que le modèle d'écoulement à travers un orifice idéal ne représente pas correctement les données expérimentales.

La ligne de respiration ne permet pas de simuler correctement l'orifice de 1 mm.

Cet écart peut s'expliquer par le fait qu'une faible ouverture de la vanne de réglage de la ligne de respiration fait que celle-ci engendre la quasi-totalité de la perte de charge. La géométrie de la vanne étant éloignée de celle d'un orifice idéal, il n'est pas étonnant d'obtenir des courbes $\dot{m} = f(P)$ très différentes. On peut soupçonner que la dimension du passage libre varie avec la pression (effet soupape).

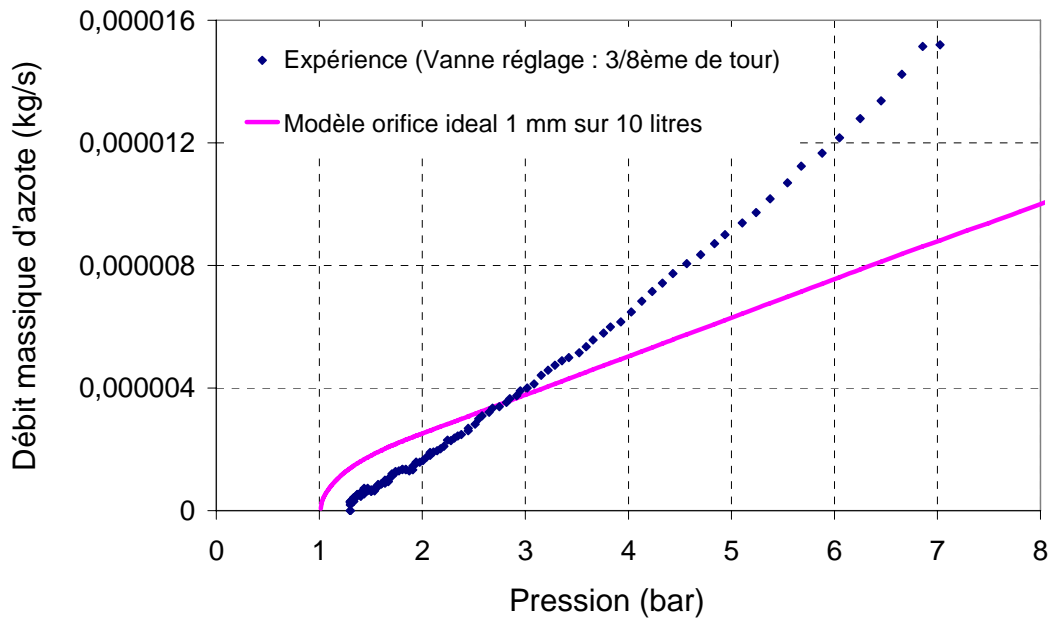


Figure 20 : Comparaison expérience et modèle d’orifice idéal pour le ligne de respiration

L’ouverture de la vanne de réglage à 3/8^{ème} de tour a été choisie car c’est celle qui s’écarte *le moins* du modèle dans la plage de pression de fonctionnement de la ligne de respiration (0 et 4,5 bar).

I.2.3 Incertitude sur A/V

La maquette à 0,1 litre doit permettre de déterminer directement le rapport A/V. Il est donc important de connaître l’incertitude avec laquelle nous déterminons le A/V de notre installation.

La Figure 21 présente le rapport de l’aire de la tuyère équivalente sur volume de la cellule en fonction du nombre de tour d’ouverture de la vanne de réglage de la ligne d’évent.

L’incertitude, pour des erreurs non liées, est évaluée par :

$$\frac{\delta A/V}{A/V} = \sqrt{\left(\frac{\delta V}{V}\right)^2 + 2\left(\frac{\delta D}{D}\right)^2} = \sqrt{(0,03)^2 + 2(0,026)^2} \approx 4,7\% = \pm 2,3\%$$

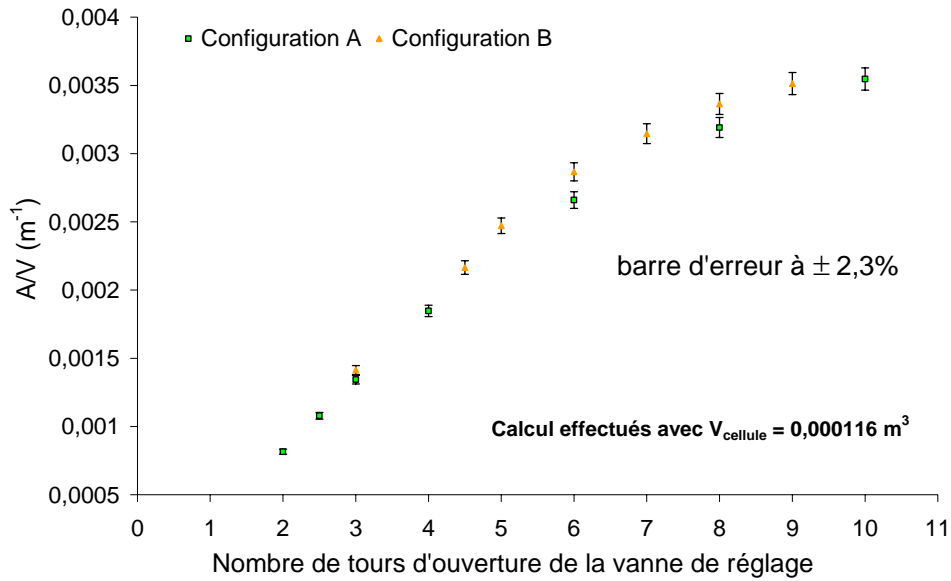


Figure 21 : A/V en fonction du réglage de la vanne pointeau (barre d'erreur à $\pm 2,3\%$)

I.2.4 Améliorations apportées à l'outil de base

Lors d'un blowdown, les vitesses de pressurisation et de dépressurisation de la cellule de réaction peuvent être très importantes. Pour éviter le gonflement et l'écrasement de la cellule de réaction, il est primordial d'augmenter les performances en pressurisation et en dépressurisation de l'enceinte de 4 litres.

Dans la configuration standard du VSP2 (c'est-à-dire celle qui nous a été installée par FAI), l'alimentation en azote est réalisée avec une bouteille d'azote de 50 litres à 200 bar connectée à un détendeur dit à « haut débit ». La vitesse maximale de pressurisation de l'enceinte de confinement pour une pression de sortie du détendeur de 70 bar est d'environ 6 bar/s. Cette vitesse est beaucoup moins importante que celle qui a lieu dans la cellule de réaction lorsqu'elle est le siège d'une réaction violente (il nous est arrivé d'atteindre 16 bar/s) provoquant le gonflement et l'éclatement de la cellule de réaction.

Un problème analogue se pose lors de dépressurisation de la cellule. L'installation classique du VSP2 offre une vitesse de dépressurisation de l'enceinte de 4 litres beaucoup moins importante que celle de la cellule en simulation de blowdown (surtout après le second pic où la pression peut être très élevée). Dans ces conditions la dépressurisation de la cellule s'accompagne de l'écrasement de celle-ci.

Les solutions suivantes ont été adoptées :

- Après test de plusieurs configurations, l'utilisation d'une capacité tampon (une bouteille d'azote) entre le système 'bouteille d'azote - détendeur' et le VSP s'avère efficace pour augmenter la vitesse de montée en pression de l'enceinte de confinement (Figure 16). On arrive à atteindre une vitesse de montée en pression de **15,5 bar/s** en fixant la pression de sortie du détendeur à 70 bar.
- Une deuxième ligne de dépressurisation branchée directement sur l'enceinte de 4 litres est installée (Figure 16). L'ouverture et la fermeture de cette ligne supplémentaire sont réalisées par une électrovanne pneumatique fonctionnant sur le même signal que le système de dépressurisation originel du VSP2. La vitesse de dépressurisation de l'enceinte de 4 litres est ainsi augmentée.

A titre d'exemple, la Figure 22 illustre l'évolution de la pression dans l'enceinte de 4 litres en phase de dépressurisation, la pression initiale étant d'environ 11 bar. Avec la ligne standard de dépressurisation du VSP2 le temps nécessaire pour vider complètement l'enceinte de 4 litres est de 120 secondes ($(dP/dt)_{P_2=10 \text{ bar}} = 14 \text{ bar/min}$). Avec l'ajout de la ligne secondaire, ce temps passe à 6 secondes ($(dP/dt)_{P_2=10 \text{ bar}} = 275 \text{ bar/min}$).

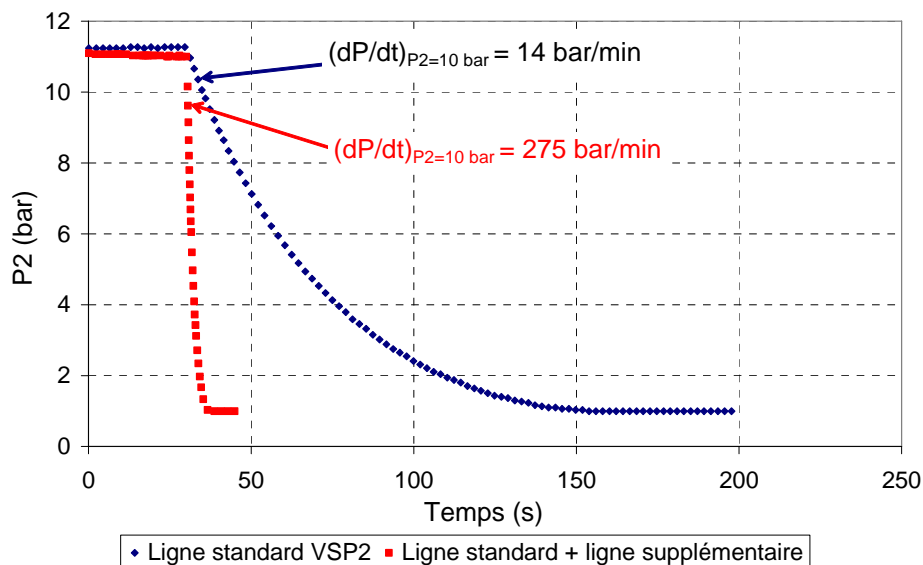


Figure 22 : Amélioration de la vitesse de dépressurisation de l'enceinte de confinement de 4 litres avant et après installation d'une ligne supplémentaire d'évacuation

I.3 Ajout du système de mesure de masse évacuée

Nous voulons mesurer en temps réel la masse évacuée de la cellule blowdown. Cette masse est de l'ordre de quelques dizaines de grammes.

I.3.1 Principe et description

Le système de mesure de masse que nous avons retenu [Testa, 2005] est constitué d'une colonne en verre de 1 mètre de hauteur et de 5 cm de diamètre intérieur placée en aval de la ligne d'évent. Elle contient une quantité d'eau (environ 1/3 de la hauteur) qui sert à refroidir le milieu réactionnel pour y arrêter la réaction (« trempe »). La spirale perforée en PTFE qui termine la ligne d'évent est immergée dans l'eau de la colonne. Elle sert à réduire la taille des bulles formées, pour que l'eau soit moins violemment agitée. Une dispersion du jet diphasique permet également d'améliorer l'efficacité de la « trempe » du mélange réactionnel évacué (refroidissement brusque pour stopper une réaction chimique).

Lors de l'emballement et après ouverture de la ligne d'évent la masse réactionnelle évacuée est récoltée dans la colonne en verre. Celle-ci, moins dense, vient s'accumuler à la surface de l'eau, ce qui fait varier la pression statique au bas de la colonne. L'expérience a montré que le produit organique évacué de la cellule de mesure n'est pas soluble dans l'eau.

Un capteur de pression différentielle 0-100 mbar de type piézorésistif est connecté entre le haut et le bas de la colonne. La précision de la mesure est évaluée à 0,5% de l'étendue de mesure, c'est-à-dire 0,5 mbar.

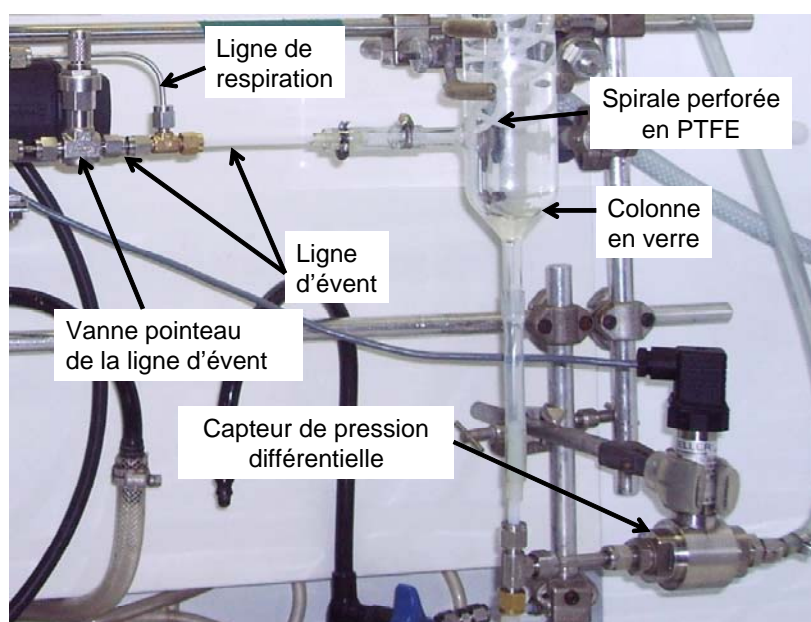


Figure 23 : Système de mesure de masse par pression différentielle

L'acquisition de la mesure du capteur de pression différentielle est réalisée grâce à un indicateur WEST équipé d'une interface de communication avec un PC. Le logiciel d'acquisition *Labview* est utilisé pour l'enregistrement des données⁴.

La masse de liquide évacuée de la cellule est donnée par :

$$m_p = \rho_{\text{produit}} \Delta h_{\text{produit}} \text{Section} = \text{Section} \left(\frac{\Delta P_{\text{measured}} - \Delta P_0}{g} \right)$$

Le défaut de cette mesure n'est pas l'incertitude au sens classique, mais la faible résolution (0,1 mbar, pour une mesure typique de 1 mbar), d'où les marches d'escalier de $m(t)$. Ce problème a récemment été résolu par mon successeur.

I.3.2 Résultats obtenus

La Figure 24 montre l'évolution de la masse évacuée et de la pression dans la cellule (P1) obtenue lors de l'emballage d'une solution d'hydroperoxyde de cumène à 30% (en masse) dans du 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (essai F, B.II.3). L'origine des temps correspond à l'ouverture de la ligne d'évent.

On constate que la mesure de masse n'est pas du tout bruitée malgré la turbulence créée par l'évacuation. En effet, la spirale perforée en PTFE permet de disperser le jet diphasique évacué et donc d'éviter la formation des poches de gaz ou de trop grosses bulles qui se formaient auparavant dans la colonne. Ces grosses bulles peuvent faire augmenter le niveau de liquide par à-coups brusques et donc générer des perturbations sur la lecture de la pression différentielle au bas de la colonne. Elles peuvent même être à l'origine de projections de liquide hors de la colonne.

Le système d'acquisition a une résolution de 0,1 mbar sur la mesure de pression différentielle. La mesure de la masse a par conséquent une résolution de 1,62 gramme. Les historiques de masse évacuée obtenus sont par conséquent une succession de paliers. Pour avoir un profil de masse évacué « lissé » nous avons tracé pour chaque essai une courbe de moyenne mobile.

⁴ Nous avons envisagé de mesurer cette pression en utilisant l'une des voies qui restent disponibles dans le système VSP2 (P3 ou P4), mais il s'est avéré que les capteurs de ce système (marque : Validyne ; type : réluctance variable) fonctionnent très mal pour les faibles gammes (grosse dérive, transitoires non significatifs...). La contrepartie est l'utilisation de 2 logiciels en parallèle avec les difficultés de synchronisation que cela pose (incertitude sur cette synchronisation estimée inférieure à 1 seconde).

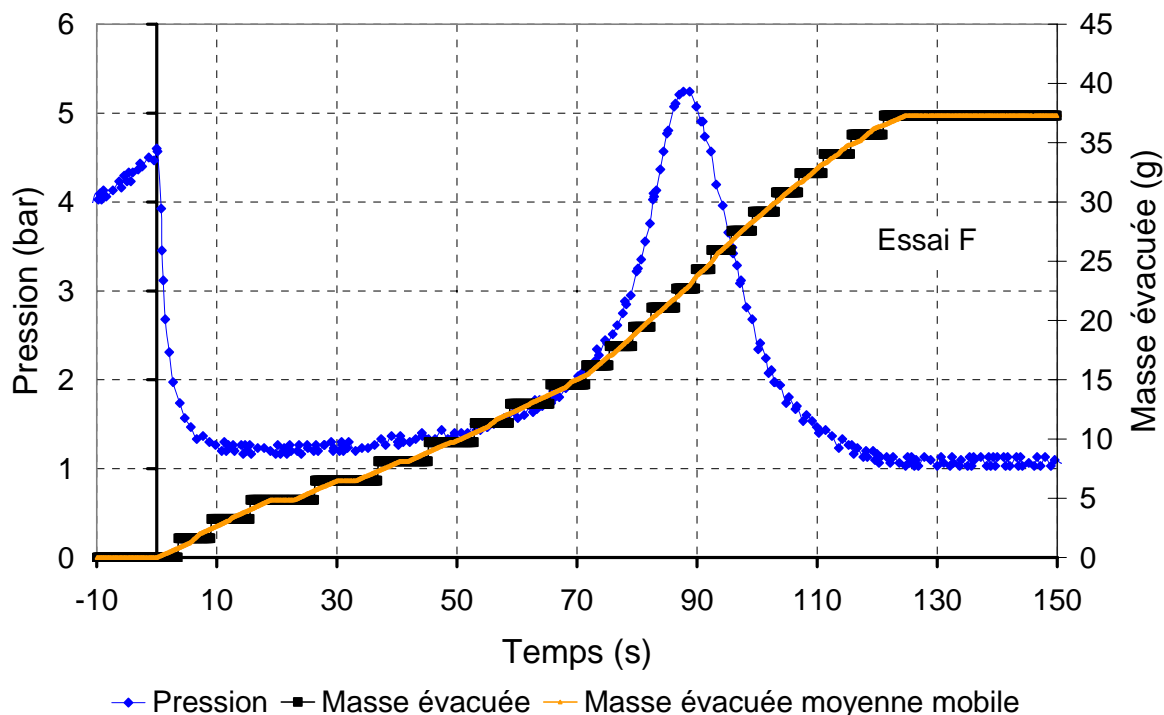


Figure 24 : Exemple de mesure de masse évacuée (essai F)

Notre objectif étant d'associer la mesure de masse évacuée à ce qui se passe dans la cellule, il est indispensable d'évaluer l'intervalle de temps entre le moment où le mélange réactionnel sort de la cellule et celui où il arrive dans la colonne de verre. On peut s'en faire une idée grâce à un essai blowdown avec le même système réactionnel que l'exemple précédent, mais où l'évacuation est uniquement gazeuse entre les deux pics et pendant une partie de la dépressurisation du second pic. La Figure 25 représente une partie particulière de l'essai : la phase de dépressurisation du deuxième pic de pression. Nous pensons que l'accident sur le profil de pression dans la cellule indique le passage d'un écoulement monophasique à un écoulement diphasique. La masse évacuée dans la colonne de verre n'est détectée que 1,3 secondes plus tard. Ce temps donne une approximation du temps de transport du mélange diphasique entre la cellule et la colonne de verre (à l'incertitude sur la synchronisation près et même si ce délai dépend de la pression dans la cellule). On peut donc parler de mesures quasi-instantanées de la masse évacuée.

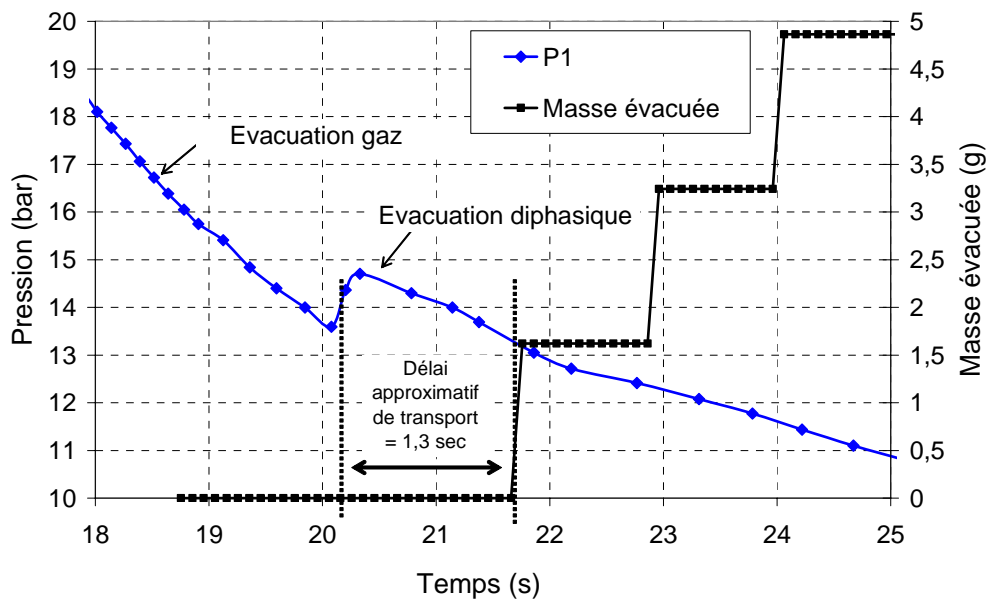


Figure 25 : Délai approximatif de transport entre la cellule de mesure et la colonne de verre
(Essai K, II.3)

I.4 Description d'un essai blowdown

Nous allons donner une description d'un essai type d'emballlement. Nous avons réalisé l'ensemble de nos essais blowdown en mode simulation incendie ($0,0083 \text{ °C/s}$ (5 °C/min)) et avec une pression d'ouverture de la ligne d'évent de 4,5 bar. Une justification des conditions d'emballlement et du protocole utilisé sera faite plus loin (B.II.1.2).

La réalisation d'une expérience comporte les principales étapes suivantes :

- montage de la cellule et mise en place dans le réacteur selon le protocole indiqué par le fabricant du VSP2,
- vérification de l'étanchéité de la cellule et de l'enceinte de 4 litres,
- caractérisation de la ligne d'évent et de la ligne de respiration selon le protocole indiqué en B.I.2.2 (systématiquement à chaque expérience, à cause des évolutions observées, B.I.5.1.2),
- insertion de la masse réactionnelle dans la cellule par aspiration (vide partiel préalablement réalisé),
- lancement du logiciel VSP de mesure et de contrôle d'un essai,
- activation du *four de garde* (il le restera au cours de tout l'essai pour limiter les pertes thermiques),

- chauffage du mélange de 20°C à 82°C par le *four principal* à 60% de la puissance maximale (32 Watts x 60% = 19,2 Watts) ce qui correspond à 3 à 5 °C/min,
- changement de la consigne de puissance du *four principal* afin d'obtenir une vitesse de montée en température de 0,0083°C/s. Cette puissance est maintenue constante jusqu'à la fin de l'emballement,
- ouverture de la ligne de respiration (seulement quand P1 a légèrement augmenté afin d'éviter toute remontée de l'eau de la colonne en verre),
- ouverture de la vanne de la ligne d'évent par le logiciel quand la pression dans la cellule (P1) atteint 4,5 bar (les raisons du choix de cette pression d'ouverture sont expliquées en B.II.).
- Arrêt du four principal peu après le second pic de pression.

A la fin d'une expérience, la cellule de mesure est récupérée et lavée à l'éthanol. Elle est réutilisable pour plusieurs essais.

La durée d'un essai est d'environ 3 heures. La Figure 26 illustre le déroulement total d'un essai d'emballement d'une solution de hydroperoxyde de cumène à 30% (en masse) dans du 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate. Le taux de remplissage initial de la cellule est 65%. La vanne de réglage de la ligne d'évent est ouverte à 3 tours et celle de la ligne de respiration à 3/8 de tours.

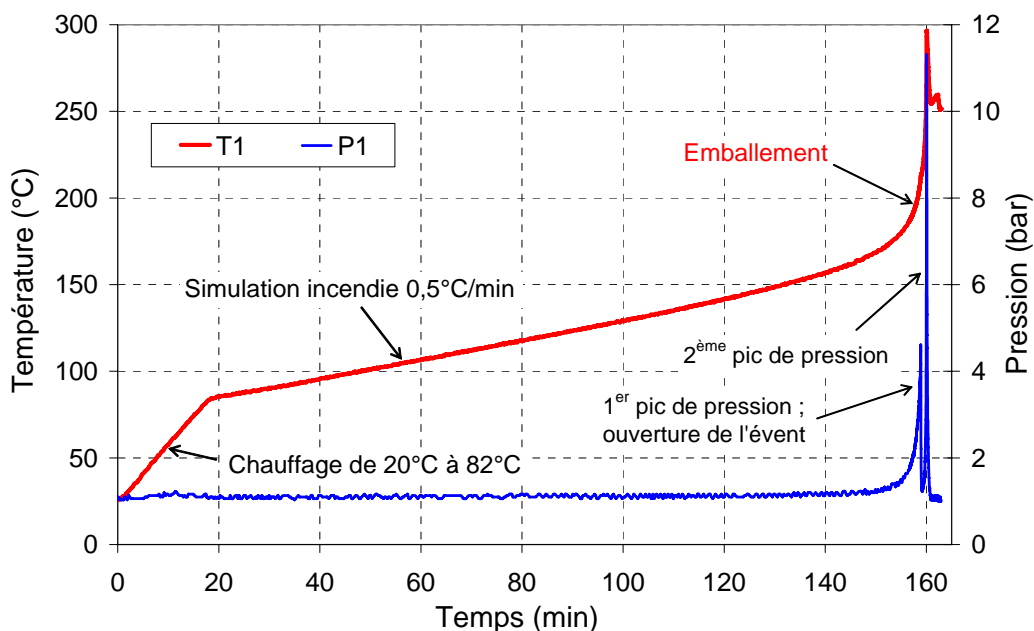


Figure 26 : Déroulement type d'un essai (essai F)

On constate que l'emballement en lui-même est très court (de l'ordre de la minute). L'évacuation de la masse réactionnelle se fait sur environ 2 minutes (Figure 24).

Dans une situation industrielle d'incendie toute la phase à $dT/dt=0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (environ 2 heures et demi) pourrait être mise à profit pour tenter d'éviter l'emballement (lutte contre l'incendie, vidange vers un réacteur non exposé à l'incendie ...).

Pour chaque expérience, nous filmons le dégagement liquide et gazeux dans la colonne de verre. Même s'ils n'ont pas vraiment apporté à la compréhension, ces enregistrements ont permis de reconstituer des séquences d'évènements pendant un blowdown.

I.5 Limites d'utilisation de l'outil et points à améliorer

L'analyse des problèmes associés aux lignes d'évacuation, au système de mesure de masse évacuée et aux fuites thermiques nous a permis la mise en évidence des limites d'utilisation de la maquette 0,1 litre ainsi que les points à améliorer.

I.5.1 Ligne d'évent

I.5.1.1 Gamme de diamètres équivalents simulables

La ligne d'évent permet actuellement de simuler une gamme de diamètre de tuyère idéale équivalente de 0,4 à 0,72 mm. Des essais réalisés avec des mélanges réactionnels plus réactifs (solutions concentrées en peroxyde par exemple) peuvent nécessiter des capacités d'évacuation plus importantes. L'augmentation de cette gamme est alors nécessaire. Cela pourra être réalisé en installant une ligne d'évent composée de conduites en inox et de vannes de diamètre intérieur plus important.

I.5.1.2 Problèmes associés à l'utilisation de vannes de réglage

La Figure 27 montre deux séries d'essais de caractérisation du diamètre de tuyère idéale équivalente :

- La première série est réalisée avec la ligne d'évent comportant une vanne de réglage neuve.
- La seconde série est réalisée avec la même ligne d'évent mais après 4 essais de type blowdown. La vanne de réglage a donc été soumise à de hautes températures ($> 250^{\circ}\text{C}$).

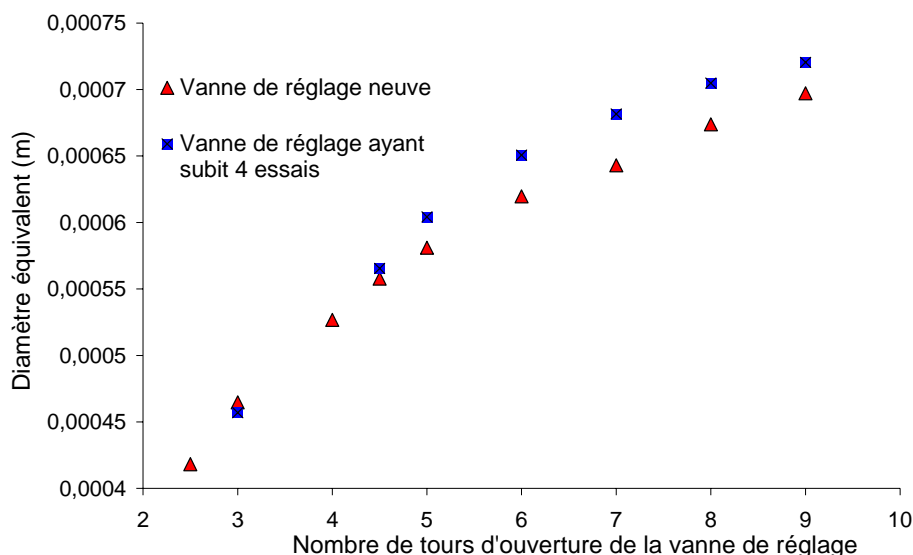


Figure 27 : Effet du vieillissement de la vanne de réglage de la ligne d'évent

Cet exemple montre que le choix d'un nombre précis de tours d'ouverture de la vanne de réglage ne garantit pas la reproductibilité du débit d'évacuation et donc du diamètre de tuyère idéale équivalente (entre 6 et 9 tours). En effet, les vannes s'abîment rapidement, probablement à cause des hautes températures auxquelles elles sont soumises. Celles-ci sont faites pour être utilisées entre -23°C et 204°C .

Cela rend la caractérisation systématique de la ligne d'évent (et de la ligne de respiration) obligatoire avant chaque essai. Cette étape systématique ajoute une certaine lourdeur à la réalisation d'un essai. L'emploi d'orifices calibrés de l'ordre du dixième de millimètre de diamètre serait plus adapté à la maquette à 0,1 litre.

I.5.2 Ligne de respiration

I.5.2.1 Reproductibilité et caractérisation

On ne peut pas parler de diamètre d'orifice idéal équivalent (I.2.2.2). Notre ligne de respiration ne simule pas correctement la présence d'un orifice de 1 mm de diamètre sur un réacteur de 10 litres.

Les réglages fins de la vanne pointeau (vanne de réglage) de la ligne de respiration sont difficiles à réaliser ce qui induit un problème de reproductibilité. De plus, cette vanne connaît les mêmes problèmes que celle de la ligne d'évent.

I.5.2.2 Taux de remplissage

Les essais d'emballements à un taux de remplissage initial supérieurs à 80% ne se déroulent pas correctement. Nous avons constaté cela grâce à trois essais d'emballement d'une solution de hydroperoxyde de cumène à 30% (en masse) dans du 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate⁵ avec des taux de remplissage initiaux de 90%. Le Tableau 3 montre les conditions expérimentales appliquées pour ces essais. Pour chaque essai la ligne de respiration est préalablement caractérisée. Les mêmes capacités d'évacuation sont supposées obtenues pour les trois essais.

Nom essai	Ouverture vanne pointeau ligne d'évent	Volume de la cellule	A/V évent de sécurité équivalent	Ouverture vanne pointeau ligne respiration	Masse initiale réactif
	nb de tours	m ³	m ⁻¹	nb de tours	g
90%_A	9,5	1,35 x 10 ⁻⁴	2,89 x 10 ⁻³	3/8	118,1
90%_B	8	1,35 x 10 ⁻⁴	2,64 x 10 ⁻³	3/8	118,2

Tableau 3 : Essais à 90% de taux de remplissage initial.

- Pour l'essai 90%_A, lorsque la température du mélange réactionnel dépasse 150°C (une demie heure avant le blowdown attendu), on observe dans la ligne de respiration la présence de quelques petits bouchons liquides qui gênent le passage du gaz. Le gaz n'est évacué que par intermittence. La présence de liquide dans la ligne de respiration n'est pas « attendue » (la ligne de respiration n'est censée évacuer que du gaz dans la phase de montée en température précédent l'emballement). La pression dans la cellule augmente assez rapidement et atteint la pression d'ouverture de l'évent de 4,5 bar alors que la température du mélange réactionnel n'est encore que de 188°C (la cinétique est alors assez lente) (Figure 28). Cette température est inférieure à celles atteintes pour des essais d'emballement à plus faible taux de remplissage (> 208°C, Annexe.I).
L'obstruction de la ligne de respiration par le mélange réactionnel peut entraîner une montée en pression plus rapide dans la cellule d'où la précocité de l'ouverture de la ligne d'évent.

⁵ Ces essais ont été réalisés avec l'objectif d'étudier l'influence du A/V équivalent de la ligne d'évent, ce qui explique que ce paramètre est différent pour chaque essai.

- Pour l'essai 90%_B, nous avons observé là aussi la présence de bouchon de mélange réactionnel dans la ligne de respiration (Figure 28). Nous avons tenté de désengorger la ligne de respiration en ouvrant très peu la vanne ¼ de tour de la ligne d'évent pendant de très courts instants. C'est ce qui explique les à-coups de pression enregistrés entre -450 et -150 secondes. Ces tentatives de désengorgement ont provoqué des évacuations de masse réactionnelle avant l'ouverture de l'évent (environ 6% de la masse initiale). Pendant les 100 secondes qui ont précédé l'ouverture de la ligne d'évent (à 4,5 bar.), nous avons constaté un fonctionnement normal de la ligne de respiration (évacuation uniquement de gaz). De cette façon la température d'ouverture de la ligne d'évent a été de 213°C (température « normale »).

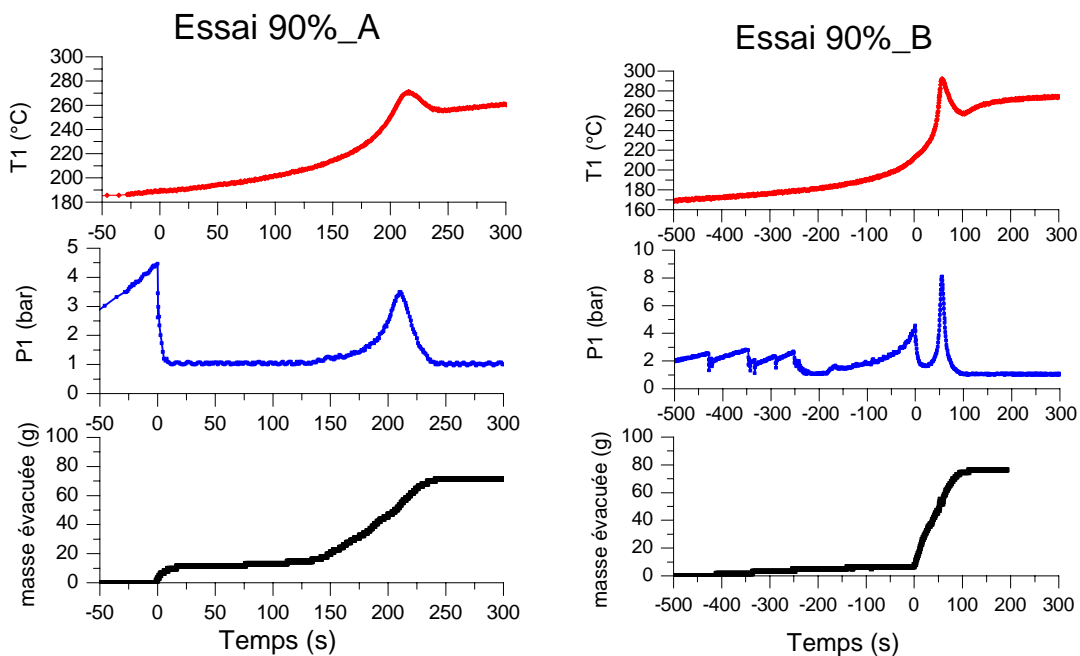


Figure 28 : Essai à 90% de taux de remplissage initial : 90%_A et 90%_B

Ces essais montrent que l'entrée de masse réactionnelle dans la ligne de respiration engendre une résistance à l'écoulement de gaz. Cette entrée résulte probablement de la conjonction de trois éléments :

- dilatation du liquide entre l'ambiante et 150°C,
- tube blowdown de la cellule plonge de 2 mm dans la cellule,
- léger gonflement du volume de mélange réactionnel dû à la génération de bulles de gaz incondensables au sein de la phase liquide (level swell). Le taux de remplissage

étant élevé, une faible génération de gaz fait que l'interface liquide/gaz atteint le début de la ligne d'évacuation et donc la ligne de respiration.

Ce problème n'a pas été constaté pour des essais à taux de remplissage de 80%. Cela nous a mené à préconiser l'utilisation de la maquette à 0,1 litre avec des taux de remplissage inférieurs ou égaux à 80%.

I.5.3 Système de mesure de la masse

Le système de mesure de la masse évacuée utilisé impose une pression en sortie de la ligne d'évent (de l'ordre de quelques dizaines de mbar au dessus de la pression atmosphérique (P_{atm}); cela dépend de la quantité d'eau présente dans la colonne en verre). En début d'essai, la pression dans la cellule (P_{atm}) est inférieure à cette pression en aval de la ligne d'évent, ce qui entraîne une remontée d'eau de la colonne en verre vers la cellule par la ligne de respiration. Un moyen d'éviter cela consiste à n'ouvrir la ligne de respiration que lorsque la pression dans la cellule est légèrement supérieure à la pression d'eau dans la colonne (d'abord à cause de la dilatation thermique de l'air initialement présent dans la cellule).

Le système de trempe et de mesure de masse fait que les vapeurs évacuées de la cellule sont condensées dans la colonne d'eau. Nous mesurons donc globalement la masse de liquide et de vapeur évacuée, sans pouvoir séparer les deux.

Le problème principal associé à notre dispositif est la faible résolution du signal (I.3). Cela vient de la chaîne d'acquisition du signal utilisée (afficheur WEST). Une meilleure résolution pourra être obtenue en utilisant un capteur plus sensible et une carte d'acquisition plus performante.

I.5.4 Fuites thermiques

Un des problèmes majeurs associés à la maquette à 0,1 litre concerne les fuites thermiques. D'une manière générale les fuites thermiques augmentent quand la taille diminue ($A/V \propto L^{-1}$) [Waldram, 1994, Fauske, 1984].

La maquette à 0,1 litre fonctionne avec des cellules de type blowdown. Il nous a semblé crucial de vérifier si leur utilisation est à l'origine de fuites thermiques supplémentaires et si oui d'en mesurer les conséquences.

Dans cette optique, nous avons réalisé des essais d'emballement d'une solution d'hydroperoxyde de cumène en cellule fermée et en cellule blowdown bouchée (donc reliée

thermiquement à l'enceinte de 4 litres par la conduite de blowdown) (Figure 29). La concentration et le taux de remplissage ont été choisis de façon à éviter l'éclatement de la cellule de test. Les essais suivants sont réalisés :

- 2 essais en mode adiabatique (cellule fermée et cellule blowdown bouchée) selon le protocole suivant :
 - Chauffage à puissance constante (correspondant à $0,075^{\circ}\text{C/s}$) de 20°C à 140°C .
 - Mode adiabatique de 140°C à la fin de l'essai.
- 2 essais en mode simulation incendie (cellule fermée et cellule blowdown bouchée) selon le protocole suivi lors d'un essai type (I.4) :
 - Chauffage à puissance constante (correspondant à $0,075^{\circ}\text{C/s}$) de 20°C à 82°C .
 - Maintien du chauffage à puissance constante (équivalent $0,0083^{\circ}\text{C/s}$) jusqu'à la fin de l'emballlement.

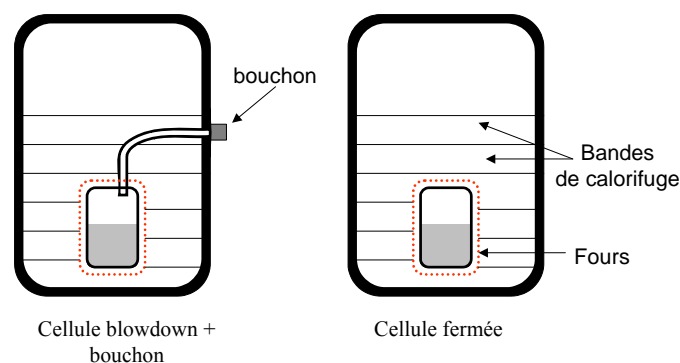


Figure 29 : Montage cellule fermée et cellule blowdown

La Figure 30 et le Tableau 4 présentent les résultats obtenus en mode adiabatique. L'utilisation des cellules de type blowdown (+bouchon) provoque une atténuation de la violence de l'emballlement (dT/dt et dP/dt plus faibles d'un facteur 3) et une diminution de la température maximale atteinte (de $7,6^{\circ}\text{C}$). Cela est probablement dû à la présence de fuites thermiques par phénomènes d'évaporation/condensation dans la zone de contact tube/enceinte (point froid)⁶.

La Figure 31 et le Tableau 4 montrent que pour les essais en simulation incendie les vitesses maximales de montée en température et pression sont sensiblement les mêmes avec une cellule fermée et une cellule blowdown (15% près en dP/dt et 6% près en dT/dt).

⁶ Des essais avec un tube blowdown en PTFE ont conduit sensiblement à la même atténuation [Rapport D TESTA], ce qui nous a conduit à conclure qu'il ne s'agissait pas de conduction.

Mode	Type de cellule	$(dT/dt)_{\max}$	$(dP/dt)_{\max}$	T_{\max}	P_{\max}
		°C/s	bar/s	°C	bar
Simulation incendie	Fermée	5,3	1,9	249,9	28,2
	Blowdown bouchée	5	1,65	254,3	28
Adiabatique	Fermée	1,67	0,5	223,6	25,1
	Blowdown bouchée	0,56	0,18	216	24,2

Tableau 4 : Test fuites thermiques ; solution d'HPOC à 15% (w/w) dans du 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate ; taux de remplissage initial = 52%

Cela pourrait être expliqué par le fait que la puissance apportée par la simulation incendie est plus importante que la puissance thermique perdue par les fuites, ce qui atténue grandement leur influence. Autrement dit, le scénario incendie permet de réduire l'importance relative des fuites thermiques dans le bilan énergétique. Ce principe est d'ailleurs au fondement de la méthode ONU.

Pour le moment la maquette à 0,1 litre ne doit être utilisée qu'en mode simulation incendie. L'extension de son utilisation en mode adiabatique fait partie des perspectives de ce travail.

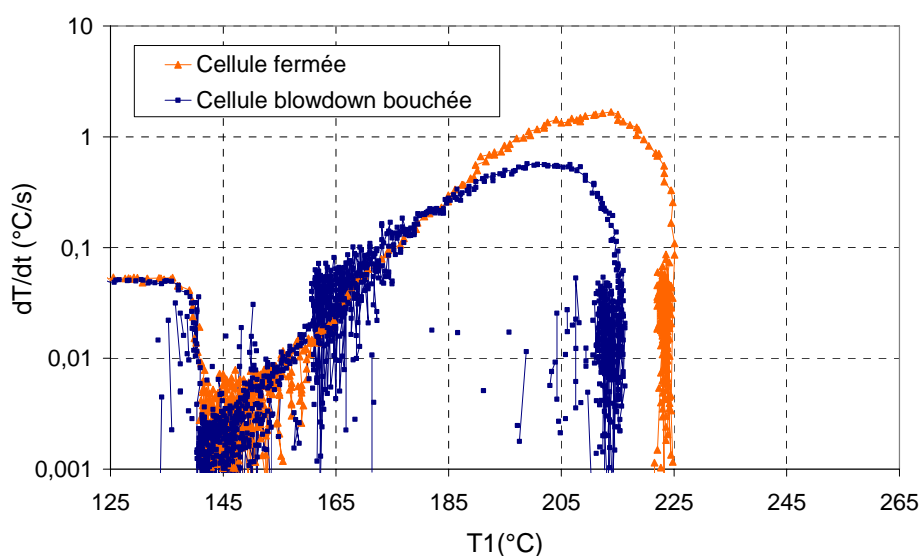


Figure 30 : Comparaison de la vitesse de montée en température cellule fermée / cellule blowdown (+bouchon) en mode adiabatique

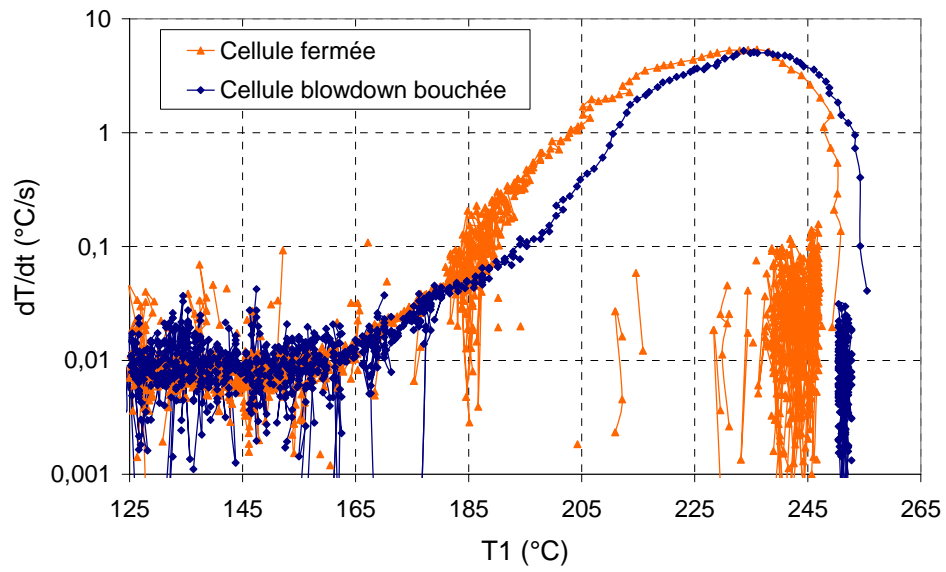


Figure 31 : Comparaison de la vitesse de montée en température cellule fermée / cellule blowdown en mode simulation incendie

II. Etude du système HPOC + solvant

Au début de ce travail, nous avons choisi de le focaliser sur la décomposition d'un peroxyde dont le comportement s'approche le plus possible du comportement purement gassy. Ce choix a été motivé par le constat selon lequel il existe très peu de données expérimentales sur ces systèmes chimiques et très peu d'éléments de validation des formules DIERS. Les méthodes de calcul d'évent sont également réputées particulièrement surdimensionnées dans le cas des peroxydes organiques, composés qui sont par ailleurs particulièrement violents.

Choisir un système proche du type gassy devait être plus simple sur le plan expérimental, car la masse évacuée est égale à la masse réactionnelle liquide évacuée, sans que s'ajoute une masse de vapeur condensée.

Enfin une meilleure compréhension du comportement du système devait être possible car les phénomènes mis en jeu sont plus simples qu'en présence simultanée de gaz incondensables et de vapeur.

Nous avons retenu la réaction de décomposition de l'hydroperoxyde de cumène (HPOC).

Nous présentons d'abord les caractéristiques du mélange réactionnel choisi. Puis nous réalisons une série d'essai avec le calorimètre VSP 2 de base. Enfin nous présentons l'ensemble des essais blowdown réalisés avec la maquette à 0,1 litre.

II.1 Système réactionnel et scénario de décomposition

II.1.1 Choix du système réactionnel

II.1.1.1 Critère de sélection

C'est souvent le solvant qui confère un caractère vapogène à un système réactionnel. Notre premier critère est donc une très faible pression de vapeur du solvant.

Le réactif, en l'occurrence le peroxyde, doit lui aussi avoir une faible pression de vapeur.

C'est la caractéristique principale que nous lui demandons. Nous aimerions de plus :

- qu'il puisse représenter un cas typique ou un cas d'école : chimie simple et connue, cinétique simple (Arrhénius).

- qu'il ait déjà été étudié dans la littérature pour pouvoir y confronter nos résultats.

La réalité est que réunir l'ensemble de ces critères n'est pas possible. Nous avons dû abandonner le critère de chimie simple.

II.1.1.2 Système réactionnel retenu

Nous avons choisi l'hydroperoxyde de cumène, désigné par HPOC (CHP en anglais). Le HPOC est disponible dans le commerce en solution à 80% en masse diluée dans du cumène. Le cumène est plus volatil que nous ne le souhaitons. Pour diluer HPOC à des concentrations inférieures à 80%, nous avons fait appel à un autre solvant, qui nous a été conseillé par le fabricant du HPOC (AKZO) : le 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (que nous désignons par « le solvant »). Le solvant est disponible presque pur (concentration > 98,5% Tableau 5).

HPOC à 80% aurait donné lieu à des décompositions trop violentes pour notre outil. Aussi avons-nous généralement travaillé avec une concentration à 30%.

Le mélange réactionnel que l'on étudie est ainsi composé de (% en masse) :

- HPOC (30%)
- cumène (7,5%)
- 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (> 61,56%)
- autres molécules lourdes provenant du solvant (< 0,94%)

	Solution Peroxyde	Solvant
Composition (% en masse)	80% hydroperoxyde de cumène dans cumène	> 98,5% 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate
Masse volumique	1030 kg/m ³ (20°C)	941 kg/m ³
Température d'ébullition	116°C (sous 0,02 bar)	280°C (sous 1,013 bar)
Température de fusion	< -25°C	- 70°C
Décomposition thermique (SADT)	> 80°C	Non disponible
Viscosité	12 mPa*s (20°C)	Non disponible
Fournisseur	VWR	Sigma Aldrich

Tableau 5 : Caractéristiques principales des solutions commerciales

Les pressions de vapeur du HPOC et du solvant sont extrêmement faibles et la faible concentration du mélange en cumène nous a conduit à supposer ce système comme proche du comportement purement gassy (la suite du travail nous a montré que ce n'est pas suffisant).

II.1.1.3 Décomposition du HPOC [Levin *et al.*, 2006]

Le HPOC se décompose sous l'action de la chaleur en produisant des gaz incondensables.

Les processus réactionnels de décomposition du HPOC sont nombreux et complexes. Beaucoup de réactions résultent de mécanismes impliquant des radicaux libres. Une grande variété de produits est ainsi obtenue.

Levin *et al.* [2006] ont étudié la décomposition thermique adiabatique du HPOC par Heat Wait and Search en présence de cumène (en excès) et avec un catalyseur acide. Ils ont proposé trois mécanismes réactionnels (Figure 32) :

- **Mécanisme 1 :** Sous exposition à la chaleur et en présence de cumène (sans catalyseur acide), la décomposition du HPOC produit du diméthyl benzyl alcool (DMBA) qui lui-même se transforme en α -méthyl-styrène par déshydratation.
- **Mécanisme 2 :** Sous exposition à la chaleur (sans catalyseur acide et sans cumène) la décomposition du HPOC donne de l'acétophénone et du méthanol.
- **Mécanisme 3 :** En contact avec un catalyseur acide le HPOC se décompose en phénol et en acétone. (HPOC est un intermédiaire dans la fabrication du phénol).

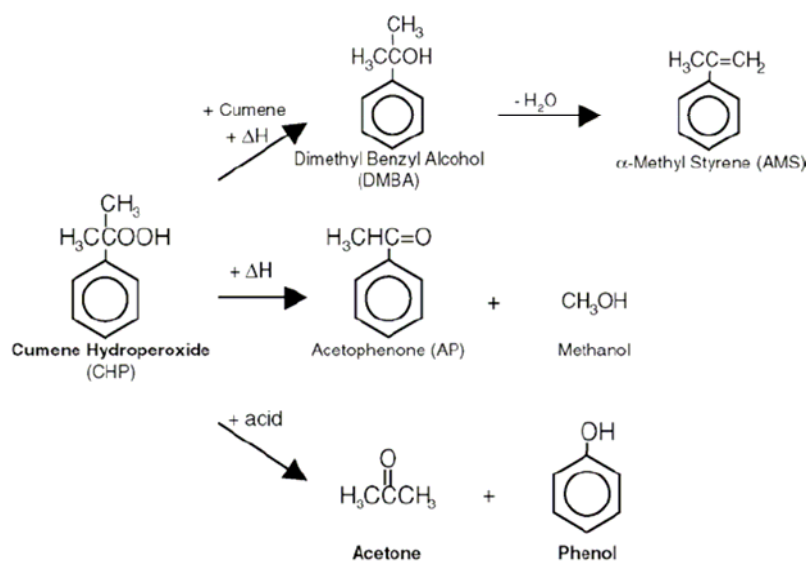


Figure 32 : Mécanismes réactionnels possibles de la décomposition du HPOC
selon Levin *et al.* [2006]

Nos essais sont réalisés en présence de cumène et sous apport de chaleur mais sans catalyseur acide. Nous pouvons donc être concernés par les deux premiers mécanismes.

Si l'on en croit Levin *et al.*, les produits potentiels de la réaction présents dans la phase liquide seraient : dimethyl benzyl alcool (DMBA), α -méthyl-styrène, acétophénone, méthanol, eau.

II.1.2 Choix du scénario de décomposition

Il convient de choisir les conditions expérimentales dans lesquelles nous allons réaliser la décomposition du HPOC. La situation d'accident reproduite à petite échelle est l'incendie avec augmentation de température de $0,0083^{\circ}\text{C/s}$ (soit $0,5^{\circ}\text{C/min}$). Cette valeur correspond à la montée en température d'un réservoir de quelques mètres cubes partiellement calorifugé soumis à un incendie. Ce mode de décomposition a été choisi pour les raisons suivantes :

- Nous désirons approcher les conditions opératoires de la méthode ONU 10 litres avec laquelle les essais à 0,1 litre vont être comparés. Le réacteur 10 litres ne fonctionne qu'en simulation incendie.
- Ce mode de décomposition permet de réduire l'importance relative des fuites thermiques dans le bilan énergétique (B.I.5.4).

La réalisation de ce mode de décomposition se traduit au niveau expérimental par apport de chaleur continu à l'échantillon testé (B.I.4).

II.2 Essais avec le calorimètre VSP2 d'origine

Nous avons soumis notre système réactionnel aux essais préconisés par Leung [2003] et le manuel du calorimètre ARSST [Creed *et al.*, 1990] avec le calorimètre VSP2 d'origine avec. Il s'agit d'essais en cellule fermée et en cellule ouverte sur l'enceinte de confinement de 4 litres. *Ces essais seront utilisés et exploités dans la partie Discussion/Validation (C.I.).*

II.2.1 Essai en cellule fermée

L'expérience nous a montré que l'emballement d'une solution de HPOC concentrée à 30% en cellule fermée provoque l'éclatement de cette dernière. Nous avons donc réalisé ces

essais en cellule fermée avec une solution concentrée à 15%. Le protocole suivant est observé :

- chauffage à puissance constante (correspondant à $0,078^{\circ}\text{C/s}$ ($4,7^{\circ}\text{C/min}$)) de 20°C à 85°C ,
- chauffage à puissance constante (équivalent à $0,0083^{\circ}\text{C/s}$ ($0,5^{\circ}\text{C/min}$)) jusqu'à la fin de l'emballlement.

Le Tableau 6 et la Figure 33 montrent les résultats obtenus.

Concentration HPOC	15% m/m	$(dT/dt)_{\max}$	$5,36^{\circ}\text{C/s}$
Taux de remplissage initial (%)	52,4 %	$(dP/dt)_{\max}$	1,95 bar/s
Masse de réactif (g)	52,6 g	T_{\max}	250°C
		P_{end} après refroidissement	10,4 bar

Tableau 6 : Conditions expérimentales et résultats de l'essai en VSP2 cellule fermée

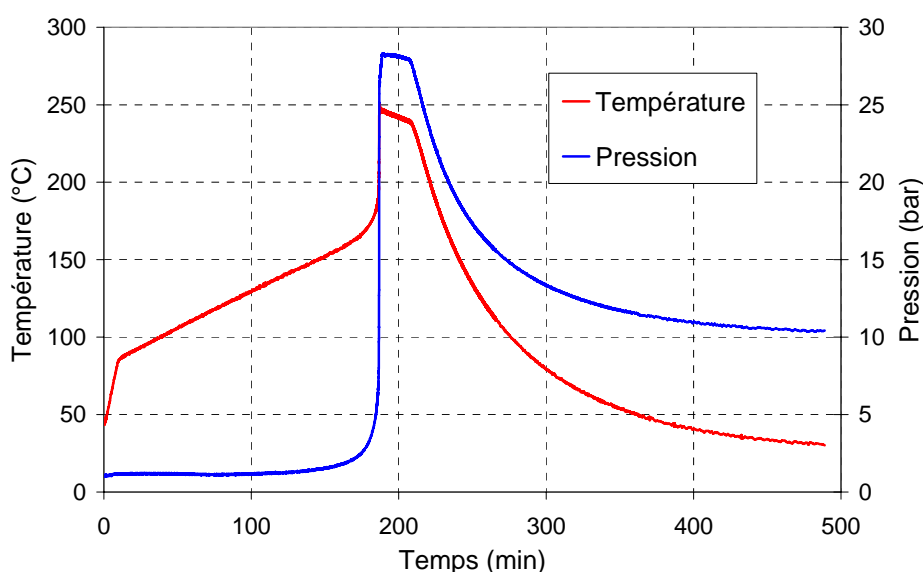


Figure 33 : Test en cellule fermée : 15% HPOC dans 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate

II.2.2 Essais en cellule ouverte sur l'enceinte de 4 litres

La solution de HPOC concentrée à 30% a pu être étudiée en VSP2 cellule ouverte sur l'enceinte de 4 litres. Nous avons réalisé quatre essais avec différentes pressions initiales : 1 bar (pression atmosphérique), 4,5 bar (correspond à P_s la pression d'ouverture de l'évent lors

des essais blowdown), 16 bar et 26 bar (pression maximale admissible pour un réacteur ONU 10 litres). Les pressions initiales (excepté pour l'essai à pression atmosphérique) ont été imposées en réalisant un remplissage de l'enceinte de 4 litres avec de l'azote.

Le protocole suivant est observé :

- injection du réactif dans la cellule (masse échantillon = 75 grammes correspondant à 70% de taux de remplissage initial),
- injection d'azote dans l'enceinte de 4 litres,
- chauffage rapide ($> 0,061^{\circ}\text{C/s}$ soit $3,7^{\circ}\text{C/min}$) à puissance constante de 20°C à 85°C ,
- chauffage à puissance constante ($0,0083^{\circ}\text{C/s}$ soit $0,5^{\circ}\text{C/min}$) jusqu'à la fin de l'emballlement,
- maintien de l'adiabaticité pendant une dizaine de minutes.

Les conditions expérimentales (et quelques résultats importants) sont présentées dans le Tableau 7.

Solution	30% HPOC dans 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate			
	1	4,5	16	26
$P_{initiale}$ (bar) (N_2).				
Taux de remplissage initial	52,4 %	70 %	52,4 %	70 %
Masse initiale de réactif (g)	52,6	75	52,6	75
Masse restante après essai (g)	12,3	16,6	36,6	48
$(dT/dt)_{max}$ ($^{\circ}\text{C/s}$)	2,3	41,8	39	42
$(dP/dt)_{max}$ (bar/s)	0,063	$dP_1/dt = 7,9 ;$ $dP_2/dt = 0,83$	2,3	3,25
T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	260°C	297	317	328
P_{max} (bar) (P1)	1,95	12,7	20,5	32,5
Pression après refroidissement (P_{fin} en bar)	1,33	5	Non disponible	Non disponible

Tableau 7 : Conditions expérimentales et résultats des essais en VSP2 avec cellule ouverte

La Figure 34 montre les historiques de température (T_1 température de l'échantillon) et de pression obtenus (P_1 pression dans la cellule, P_2 pression dans l'enceinte de 4 litres).

La Figure 35 montre les courbes dT/dt et $dP/dt = f(T_1)$ obtenues.

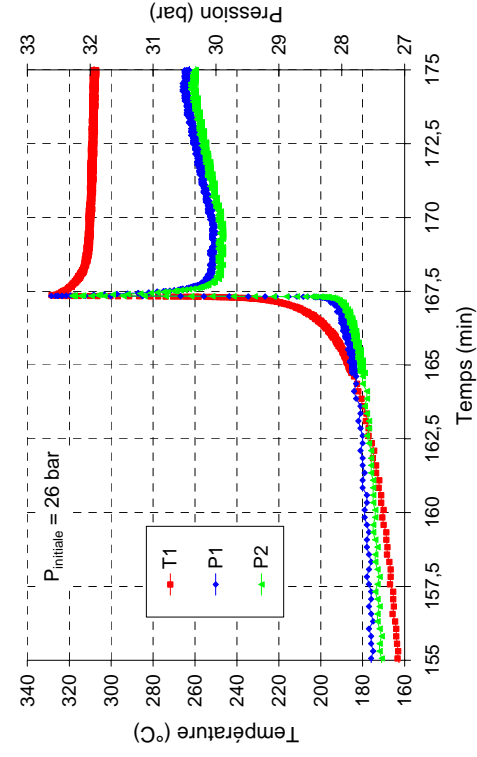
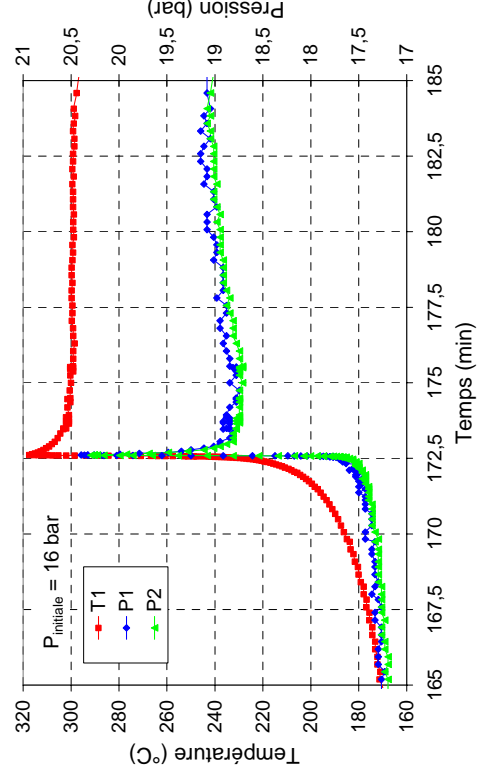
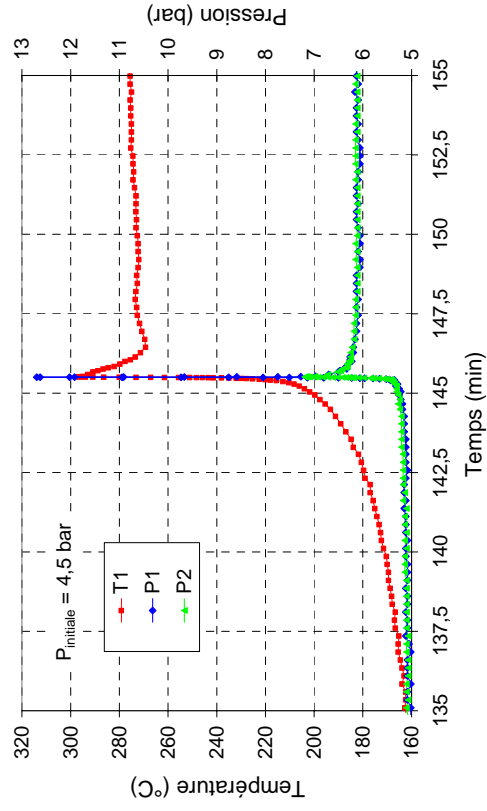
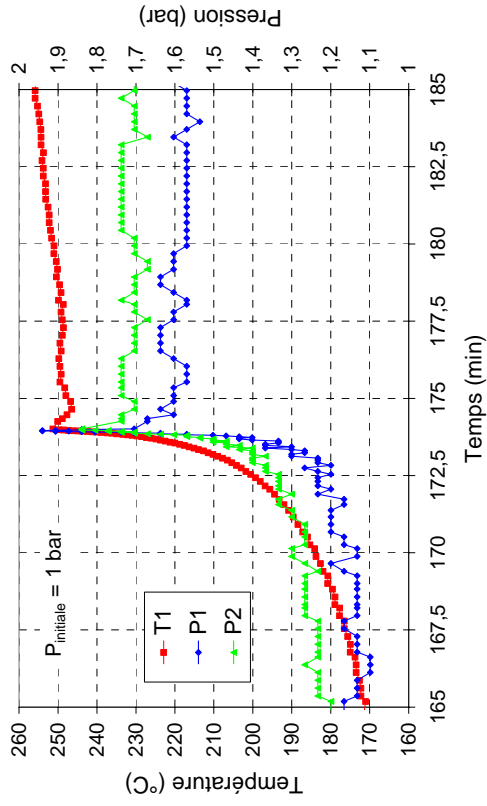


Figure 34 : 30% HPOC dans 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate :
Essais en cellule ouverte sur l'enceinte de 4 litres sous 1, 4,5, 16 et 26 bar : T1, P1 et P2 = f(t)

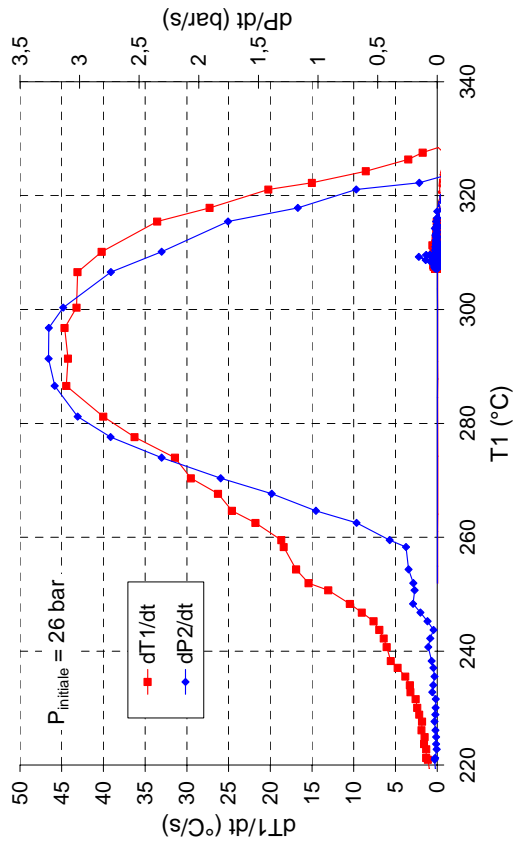
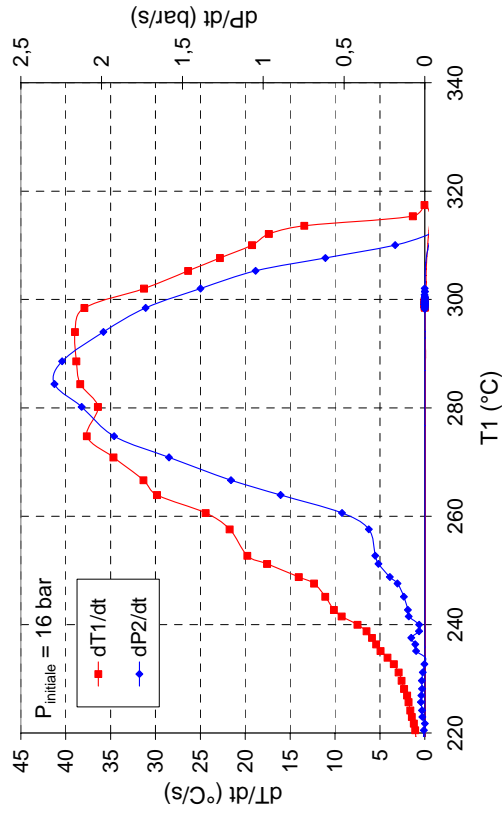
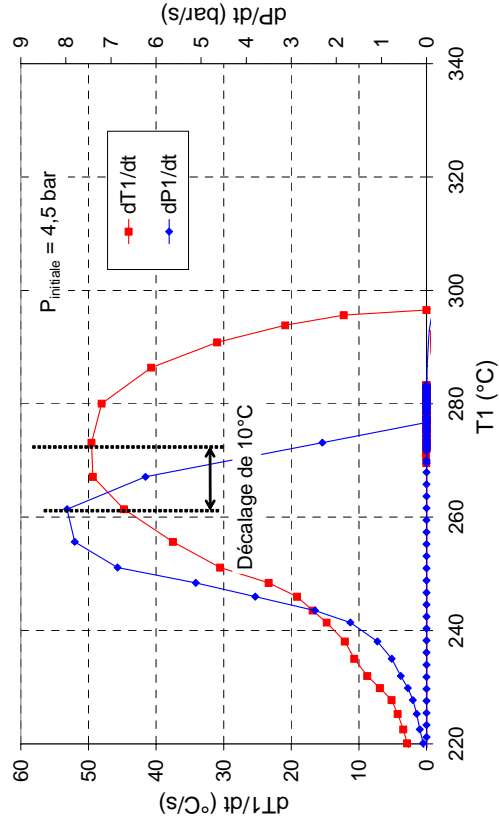
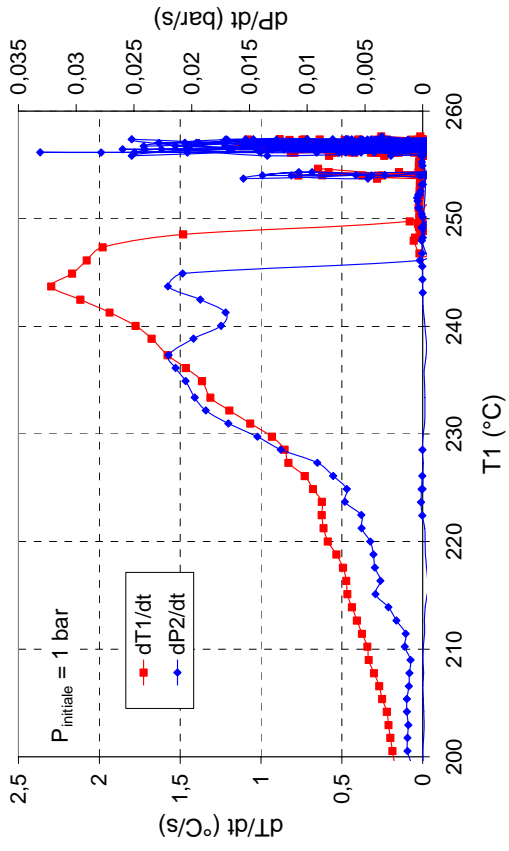


Figure 35 : 30% HPOC dans 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate :

Essais en cellule ouverte sur l'enceinte de 4 litres sous 1, 4,5, 16 et 26 bar : dT/dt et $dP/dt = f(T1)$

Remarques :

➤ essai à $P_{initiale} = P_{atm}$:

- Les vitesses de montée en température et surtout en pression ne sont pas du tout du même ordre de grandeur que celles observées pour les trois autres essais !
- La masse de mélange réactionnel qui reste dans la cellule en fin d'essai est de 12,3 g, ce qui correspond à une hauteur de liquide de 6 à 7 mm. Or le thermocouple de la cellule est situé à 12 mm du fond de la cellule. Le thermocouple n'est plus immergé dans le mélange réactionnel à la fin de l'essai.
- La température augmente à la fin de l'emballement alors que le chauffage est coupé et l'adiabaticité maintenue. C'est un défaut du système de maintien de la pseudo-adiabaticité rencontré pour les faibles taux de remplissage.

Globalement, beaucoup de masse réactionnelle s'échappe de la cellule. De ce fait, l'adiabaticité n'est pas bien respectée (influence du facteur ϕ) et on ne mesure plus la température du liquide, mais celle du ciel gazeux. Toutefois, nous ne savons pas à quel moment a lieu cette évacuation.

➤ essai à $P_{initiale} = 4,5 \text{ bar}$:

Les résultats obtenus sous $P_{initiale} = 4,5 \text{ bar}$ sont assez particuliers. Comme l'essai sous $P_{initiale} = 1 \text{ bar}$, le thermocouple n'est plus immergé dans le mélange réactionnel à la fin de l'essai.

La Figure 36 montre un zoom sur la période d'emballement. On constate que les pressions mesurées dans la cellule (P1) et dans l'enceinte (P2) ne suivent pas la même évolution lors de l'emballement. En effet l'écoulement qui traverse le tube d'évacuation de la cellule est tel qu'il s'établit une différence de pression qui s'élève jusqu'à 6 bar ! Ces conditions expérimentales favoriseraient le level swell et donc l'évacuation de liquide. Cela aurait pour conséquence la diminution du débit volumique évacué et l'établissement de cette différence de pression entre la cellule et l'enceinte.

Nous n'avons donc pas pu réaliser un essai réellement sous une pression de l'ordre de P_s . L'évolution de la pression de la cellule (P1) est celle qui doit être prise en compte. Même si le test a été réalisé sous une pression initiale de 4,5 bar (P_s) on peut considérer que cet essai a été réalisé sous une pression de 11 à 12 bar.

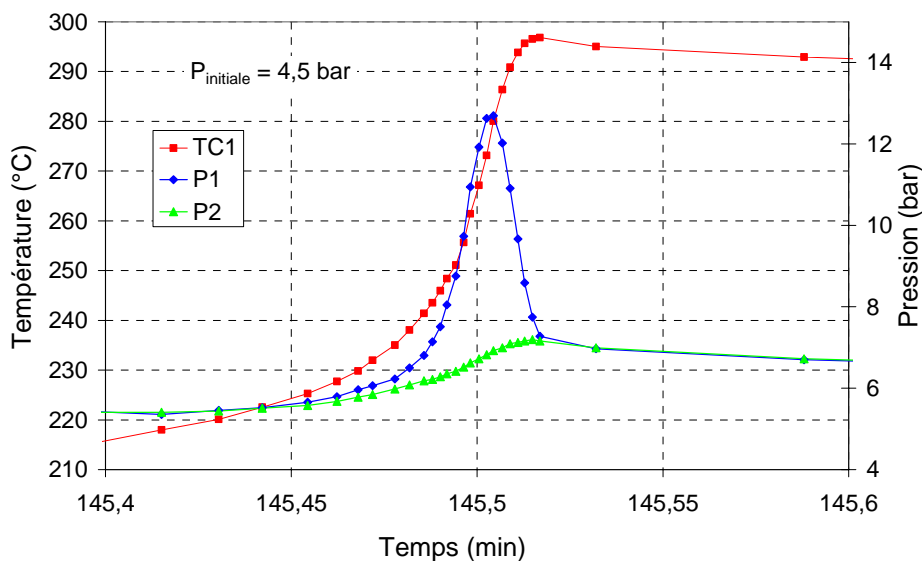


Figure 36 : Essais en cellule ouverte sur l'enceinte de 4 litres sous $P_{initiale} = 4,5$ bar :

Zoom T1, P1 et P2 = f(t)

II.3 Essais en similitude avec la maquette à 0,1 litre

II.3.1 Présentation des essais réalisés

Nous avons réalisé une série d'essais blowdown avec la maquette à 0,1 litres avec le système réactionnel « 30% HPOC dans 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate ».

Nous avons fixé la pression d'ouverture de la ligne d'évent (P_s) à 4,5 bar. Cette valeur correspond à la pression d'ouverture de soupape pour le transport de matières dangereuses en citerne routière (réglementation UNECE).

Le déroulement d'un essai type a été décrit en B.I.4. Nous avons fait essentiellement le taux de remplissage initial (τ_0) et le rapport A/V et accessoirement l'ouverture de la ligne de respiration. Certaines expériences ont conduit à ce que les cellules « gonflent ». Nous avons continué de les utiliser. Le volume de la cellule de test est donc aussi un paramètre variable. Le Tableau 8 est un récapitulatif de l'ensemble des essais réalisés.

Les graphes correspondant à tous les essais réalisés sont présentés en Annexe.I.

Nom	τ_0	m_0	V	A/V événement équivalent	Réglage vanne pointeau ligne de respiration	Remarques
	%	kg	m ³	m ⁻¹	nb de tours	
A	52,8%	56,4x10 ⁻³	110x10 ⁻⁶	1,03 x 10 ⁻³	3/8	La cellule a gonflé jusqu'à V=1,35x10 ⁻⁴ m ³ lors de la montée en pression (second pic)
B	46,4%		125x10 ⁻⁶	1,10 x 10 ⁻³		
C				2,01 x 10 ⁻³		
D	65,0%	79,0x10 ⁻³		9,05 x 10 ⁻⁴		Etude de l'influence de l'ouverture de la ligne de respiration
E ₁			1,36 x 10 ⁻³	< 3/8		
E ₂						
F			1,85 x 10 ⁻³			
G			2,01 x 10 ⁻³			
H		85,3x10 ⁻³	135x10 ⁻⁶	2,43 x 10 ⁻³	3/8	V différent par rapport aux autres essais à 65%
I	67,7%	88,8x10 ⁻³	135x10 ⁻⁶	2,64 x 10 ⁻³		V = 135x10 ⁻⁶ m ³ et τ_0 légèrement plus important
J	80,0%	105x10 ⁻³	135x10 ⁻⁶	2,43 x 10 ⁻³		
K	52,7%	56,4x10 ⁻³	110x10 ⁻⁶	-	1/2	La cellule a gonflé jusqu'à V=135x10 ⁻⁶ m ³ lors de la montée en pression (second pic)
L	46,4%		125x10 ⁻⁶	-		Incertitude importante sur A/V équivalent de l'événement de sécurité
M				-		
N	73,8%	79,0x10 ⁻³	110x10 ⁻⁶	-	3/8	<i>Ligne d'événement</i> probablement bouchée La cellule a gonflé jusqu'à V=135x10 ⁻⁶ m ³ lors de la montée en pression (second pic)
O	65%		125x10 ⁻⁶	-		Incertitude importante sur A/V équivalent de l'événement
P				-		
Q				83,5%		

Tableau 8 : Récapitulatif des essais réalisées avec la maquette à 0,1 litre

Il est important de faire les remarques suivantes à propos des essais :

- A à J : les caractérisations d'évent ont été réalisées pour chaque expérience, ce qui permet de garantir les valeurs de A/V .
- K à Q : les caractérisations de la ligne d'évent n'ont pas été réalisées avant chaque essai, ce qui rend incertaines les aires d'évent équivalentes correspondantes. Nous avons préféré considérer qu'elles étaient inconnues. Pour certaines d'entre elles, la ligne d'évacuation a pu être obstruée. Ces essais restent cependant exploitables pour ce qui est des profils de pression, température et masse évacuée.
- A, K et N : les cellules ont subi un gonflement en cours d'essai.
- **H, I et J** : ces essais ont été réalisés avec une cellule d'un volume un peu plus important (135 ml). Ces trois essais donnent des résultats particuliers. Ils font souvent exception dans les tendances générales observées. Nous n'expliquons pas ces écarts !

Pour faciliter la comparaison des essais nous utilisons une échelle de temps en secondes ayant pour origine l'instant où la ligne d'évent s'ouvre (Figure 37). Le tableau en Annexe.I regroupe les principales informations issues de ces essais.

Nous présentons, dans les paragraphes suivants, les variations des grandeurs suivantes :

- P_{\max} : pression maximale atteinte au second pic (pression au turnaround). Par abus de langage, nous utilisons le terme « maximal ». Mais nous devons noter que cette pression peut être inférieure à la pression d'ouverture de l'évent.
- $(\Delta m/m_0)_{P_{\max}}$: fraction de la masse initiale évacuée au moment où P_{\max} est atteint.
- $(\Delta m/m_0)_{\text{total}}$: fraction de la masse initiale évacuée à la fin de l'essai,
- Δt : intervalle de temps entre les deux pics de pression c'est-à-dire entre l'ouverture de la ligne d'évent et le moment où P_{\max} est atteint.
- $T_{P_{\max}}$: température du liquide au moment où P_{\max} est atteint
- T_{ouv} : température à l'ouverture de la ligne d'évent
- T_{\max} : température maximale atteinte par le liquide

Tous les essais apportent de l'information. Toutefois cette information ne peut être corrélée au rapport A/V que pour les essais A à J.

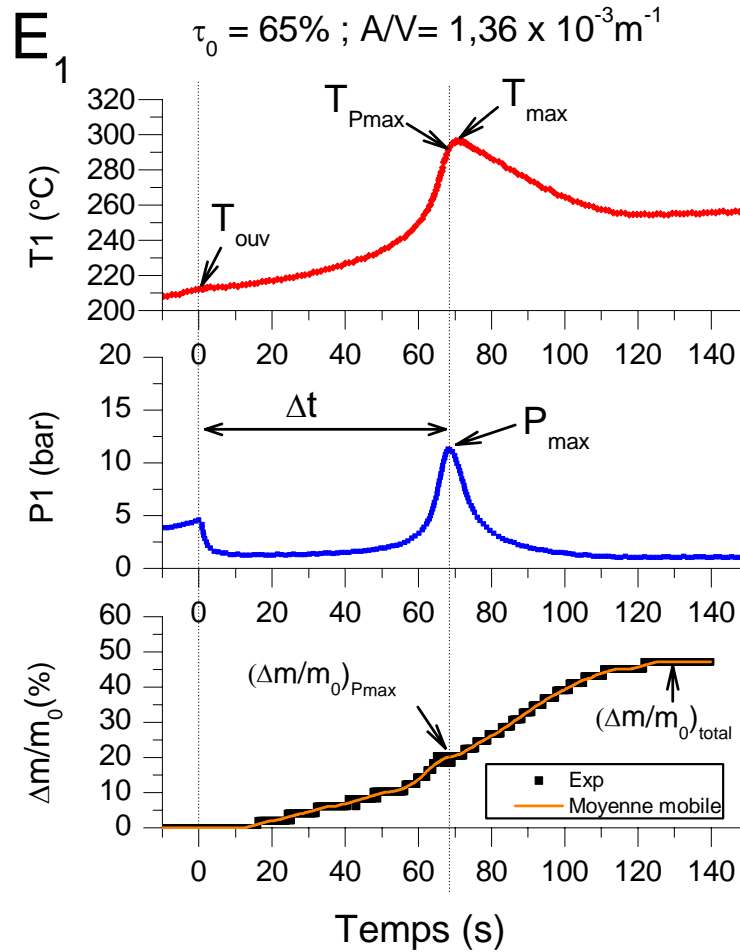


Figure 37 : Lecture d'un essai, exemple essai E1

II.3.2 Observations générales

La première observation importante est que, pour l'ensemble des essais réalisés, on observe l'existence d'un second pic de pression après une chute nette de la pression lors de l'ouverture de la ligne d'évent. Il n'y a pas d'influence significative de la chute de pression sur l'évolution de la température (Figure 37 et Annexe.I). Ces éléments sont caractéristiques des systèmes non tempérés.

II.3.3 T_{ouv} et Δt

Nous souhaitons réaliser des essais les plus voisins les uns des autres jusqu'à l'ouverture de la ligne d'évent : même P_s et même T_{ouv} . La Figure 38 représente les températures à l'ouverture de l'évent (T_{ouv}) obtenues pour les différents essais :

- essais A, B et C ($\tau_0 < 53\%$) : $221^\circ\text{C} < T_{ouv} < 224^\circ\text{C}$ (plage de 3°C)
- essais D, E1, F, G et H ($\tau_0 = 65\%$) : $209^\circ\text{C} < T_{ouv} < 218^\circ\text{C}$ (plage de 9°C).

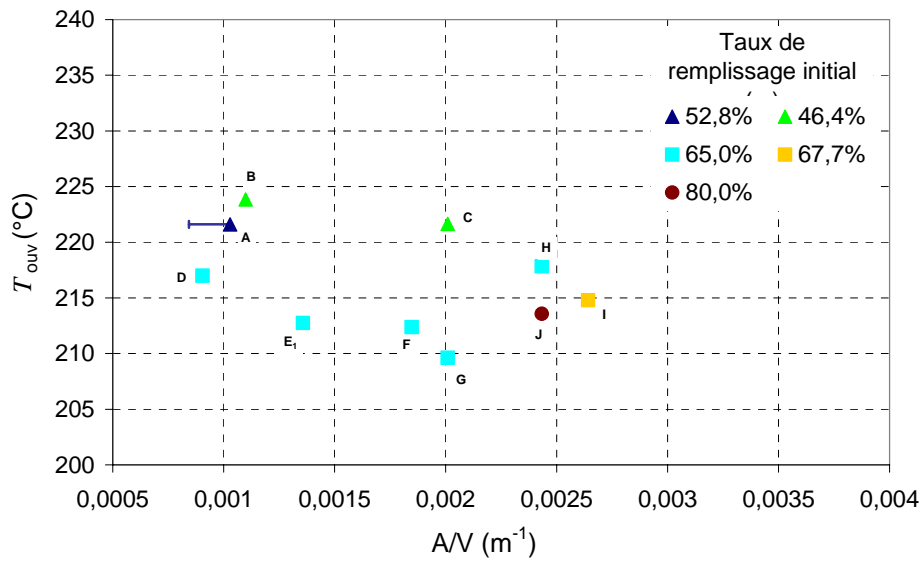


Figure 38 : $T_{ouv} = f(A/V, \tau_0)$

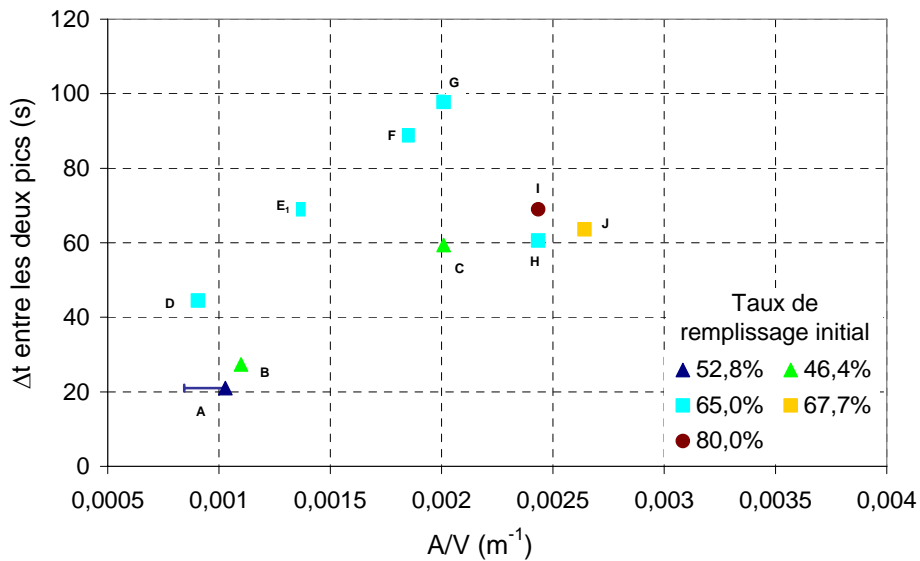


Figure 39 : $\Delta t \text{ entre les deux pics} = f(A/V, \tau_0)$

Les plages de reproductibilité de T_{ouv} sont acceptables. Pour un taux de remplissage initial donné, il n'est pas possible d'obtenir une meilleure reproductibilité de la température d'ouverture de la ligne d'évent avec la maquette à 0,1 litre. Cela est dû à l'utilisation d'une vanne de réglage (vanne pointeau) dans la ligne de respiration. Les problèmes associés ont été identifiés en B.I.5.1.2 et B.I.5.2 : vieillissement, impossibilité de réaliser des réglages fins. Ils engendrent des

légères différences dans la capacité d'évacuation de la ligne d'évacuation, ce qui a une influence sur la température à l'ouverture de l'évent. L'influence de la ligne de respiration est mise en évidence grâce aux essais E1 et E2 en B.II.3.7.

Nous pouvons remarquer que le taux de remplissage initial a une influence sur la température à l'ouverture de l'évent : une augmentation de τ_0 provoque une diminution de T_{ouv} (excepté pour l'essai J). Ceci peut s'expliquer par une montée en pression plus rapide dans la cellule du fait du volume disponible pour le gaz qui est moins important. Il en résulte naturellement une augmentation de Δt . La Figure 39 montre effectivement que les Δt obtenus pour un rapport A/V avec $\tau_0 = 46,4\%$ sont inférieurs à ceux obtenus avec $\tau_0 = 65\%$. La Figure 39 montre également qu'à taux de remplissage initial identique Δt augmente avec A/V. Globalement les Δt obtenus vont de 20 à 120 secondes. Ce temps est extrêmement court par rapport à la durée globale de l'essai (environ 3 h). Dans une situation industrielle, il est clair qu'il n'est plus temps de réagir.

II.3.4 Courbe de dimensionnement : $P_{max} = f(A/V)$

Les valeurs de A/V simulées avec la ligne d'évent vont de $1,03 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ à $2,64 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$. Les P_{max} atteints lors des essais sont compris entre 2 et 26 bar. Les P_{max} atteints peuvent être assez élevés : on voit là un avantage de la maquette à 0,1 litre qui permet d'explorer une gamme de pressions assez étendue.

La Figure 40 et la Figure 41 montrent, comme on pouvait s'y attendre, que P_{max} et $(dP/dt)_{max}$ augmentent quand A/V diminue, pour un taux de remplissage donné. La Figure 40 montre en outre que les points semblent appartenir, aux incertitudes expérimentales près et à l'exception des points H, I et J, à la même courbe $P_{max} = f(A/V)$. P_{max} est donc peu sensible au taux de remplissage initial, ce qui était un peu moins attendu.

Cette courbe $P_{max} = f(A/V)$ est celle qui peut être utilisée pour le dimensionnement à proprement parler.

La Figure 41 montre que des vitesses de montée en pression dans la cellule sont relativement importantes pour A/V de l'ordre de $0,0015 \text{ m}^{-1}$ ($> 3,3 \text{ bar/s}$). Malgré les améliorations apportées à l'installation VSP2 d'origine pour augmenter la vitesse de pressurisation de l'enceinte à 15 bar/s (B.I.2.4), le gonflement de la cellule n'a pu être évité lors de l'essai A (vitesse de montée en pression dans la cellule d'environ 11,6 bar/s). L'amélioration des performances du VSP2 à ce propos fait partie des perspectives. Le point correspondant à l'essai A est représenté sur ces

graphes avec une barre d'erreur de 20% sur A/V du fait du gonflement de la cellule pendant l'essai.

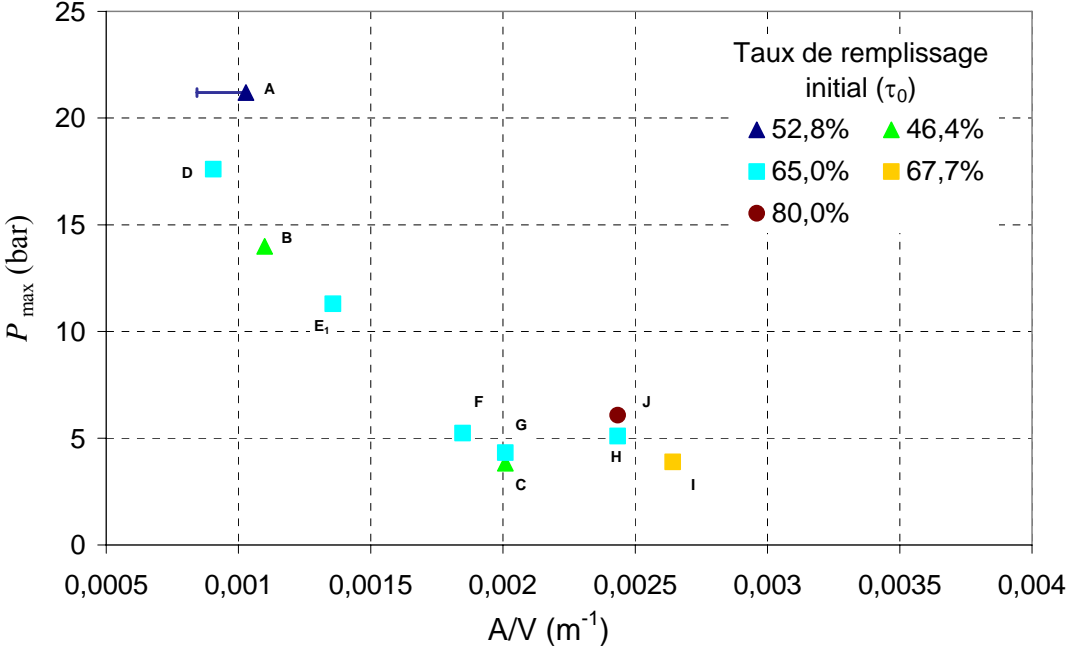


Figure 40 : $P_{\max} = f(A/V, \tau_0)$

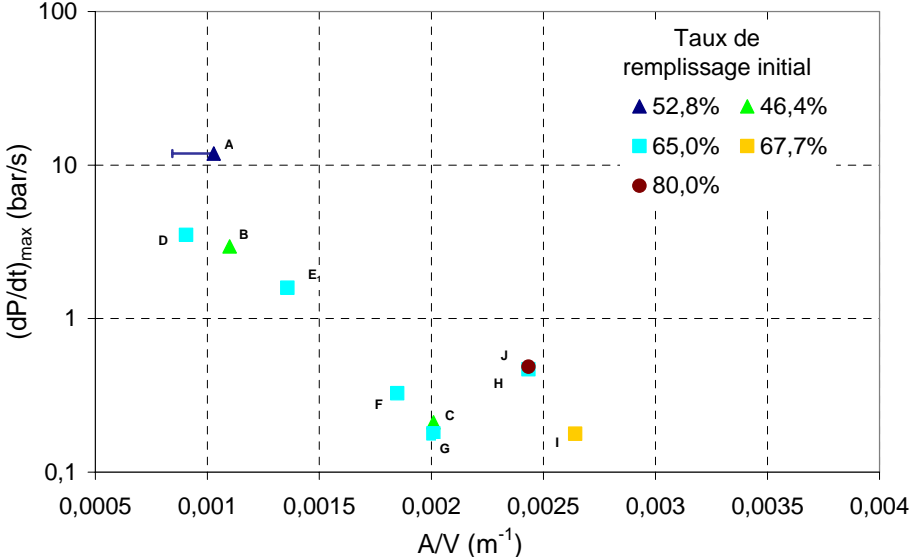


Figure 41 : $(dP/dt)_{\max} = f(A/V, \tau_0)$

II.3.5 Mesures de la masse évacuée

II.3.5.1 Masse évacuée au turnaround (à P_{\max}) et masse totale évacuée

La Figure 42 montre que plus A/V augmente plus $(\Delta m/m_0)_{P_{\max}}$ est important. Nous pouvons imaginer que c'est lié au fait que le milieu réactionnel, moins comprimé, gonfle plus et conduit à un écoulement diphasique plus intense.

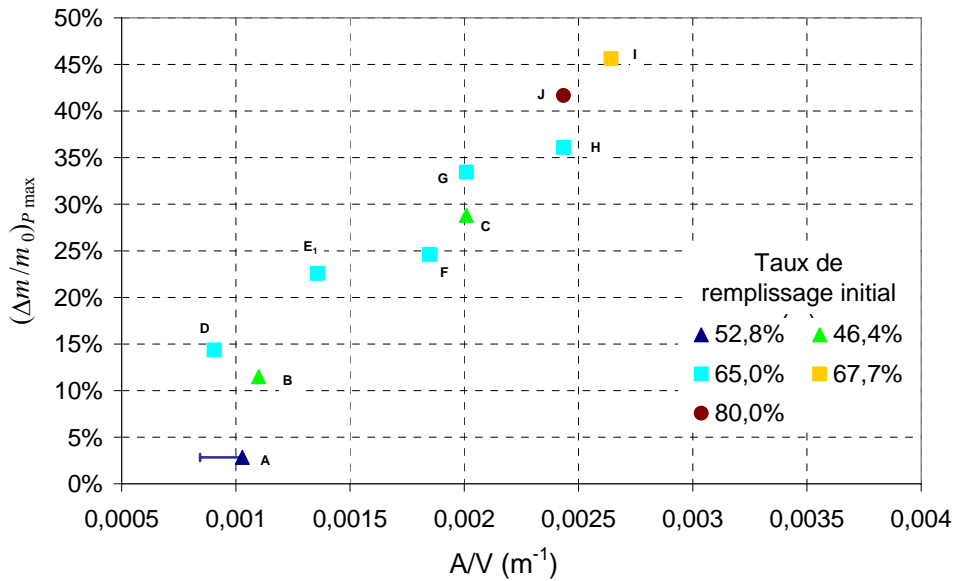


Figure 42 : $(\Delta m/m_0)_{P_{\max}} = f(A/V, \tau_0)$

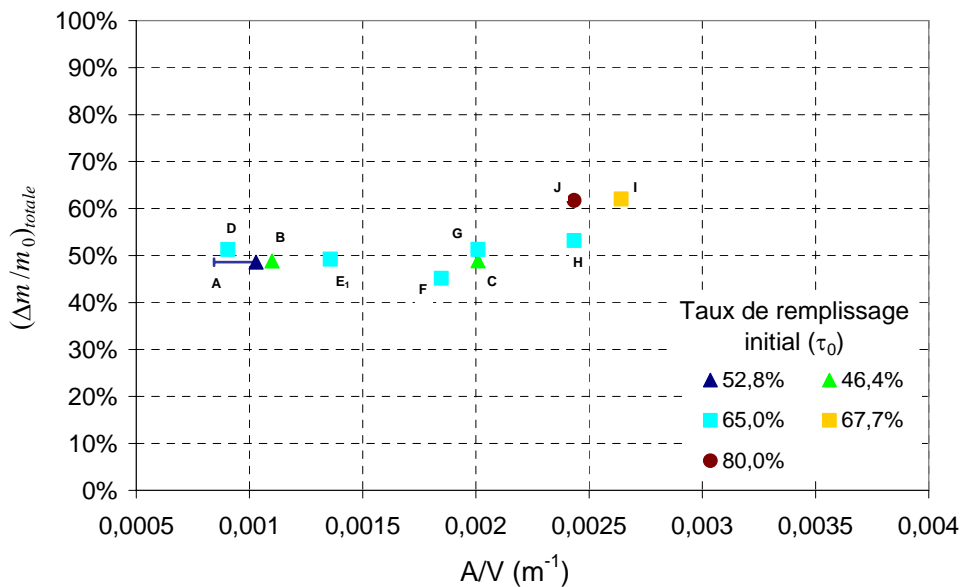


Figure 43 : $(\Delta m/m_0)_{\text{totale}} = f(A/V, \tau_0)$

Une vision grossière (à $\pm 6\%$ près) de la Figure 42 indique que $(\Delta m/m_0)_{P_{\max}}$ est peu sensible au taux de remplissage initial. L'ensemble des points semble se placer sur la même courbe.

Une vision plus fine mais un peu hasardeuse tend à montrer que $(\Delta m/m_0)_{P_{\max}}$ augmente avec τ_0 . (ce n'est pas vérifié par les essais F, H).

La Figure 43 montre que la fraction de masse initiale évacuée à la fin de l'essai, $(\Delta m/m_0)_{\text{totale}}$, est comprise entre 45% et 65%. Il semble qu'elle ne soit ni fonction de A/V ni de τ_0 . Il s'agit d'un résultat auquel nous ne nous attendions pas : les essais qui donnent lieu à peu de masse évacuée au second pic se « rattrapent » après ce second pic.

II.3.5.2 Historiques de masse évacuée

De nombreuses courbes d'évolution (en temps réel) de la masse évacuée ont été obtenues avec les différentes conditions expérimentales testées. Il est néanmoins possible d'en distinguer trois principaux types (Figure 44) :

Le premier type de comportement que nous qualifierons de **Type I** se traduit par une évacuation de masse réactionnelle dès l'ouverture de la ligne d'évent jusqu'à au moins la fin du deuxième pic. Ce comportement est constaté lorsque l'aire de l'évent de sécurité équivalent est importante ($A/V > 1,56 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$) et que l'élévation de pression résultante dans la cellule est relativement faible ($P_{\max} < 7 \text{ bar}$).

On peut classer dans cette catégorie les essais : B, C, E₂, F, G, H, I, J, O, P, et Q

Le second type de comportement, **Type II**, se décompose en trois temps :

- de la masse réactionnelle est évacuée dès l'ouverture de l'évent jusqu'à ce que la pression dans la cellule commence à remonter (début du second pic),
- la courbe de masse évacuée semble montrer un palier lorsque la pression dépasse un certain seuil. Ceci nous fait penser à une évacuation uniquement gaz pendant le deuxième pic de pression,
- juste après le turnaround, l'évacuation de masse réactionnelle reprend avec un débit assez important. Cette évacuation se poursuit jusqu'à au moins la fin du second pic de pression.

Ce comportement est constaté lorsque la ligne d'évent est moyennement ouverte ($0,96 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} < A/V < 1,56 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$) et que la pression maximale dans la cellule atteint elle aussi des valeurs relativement élevées ($P_{\max} > 11 \text{ bar}$).

On peut classer dans cette catégorie les essais : A, D, E₁, L, M et N

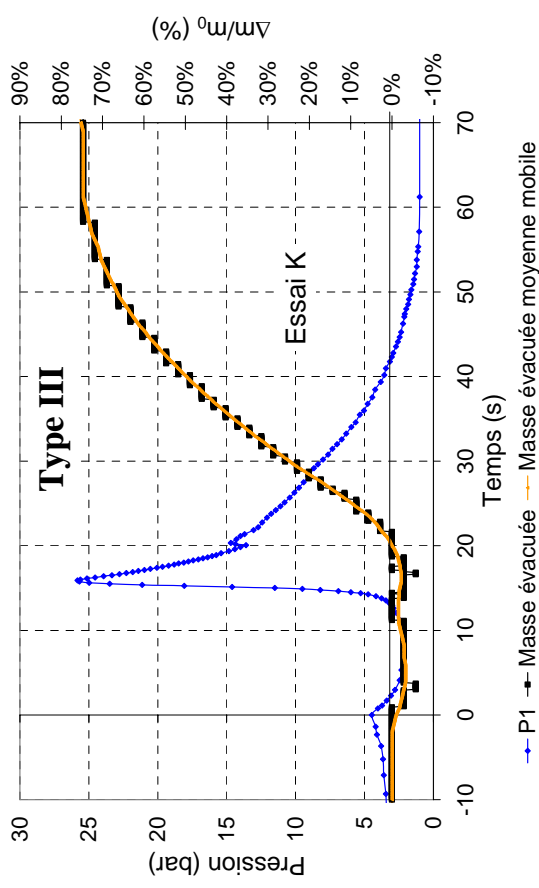
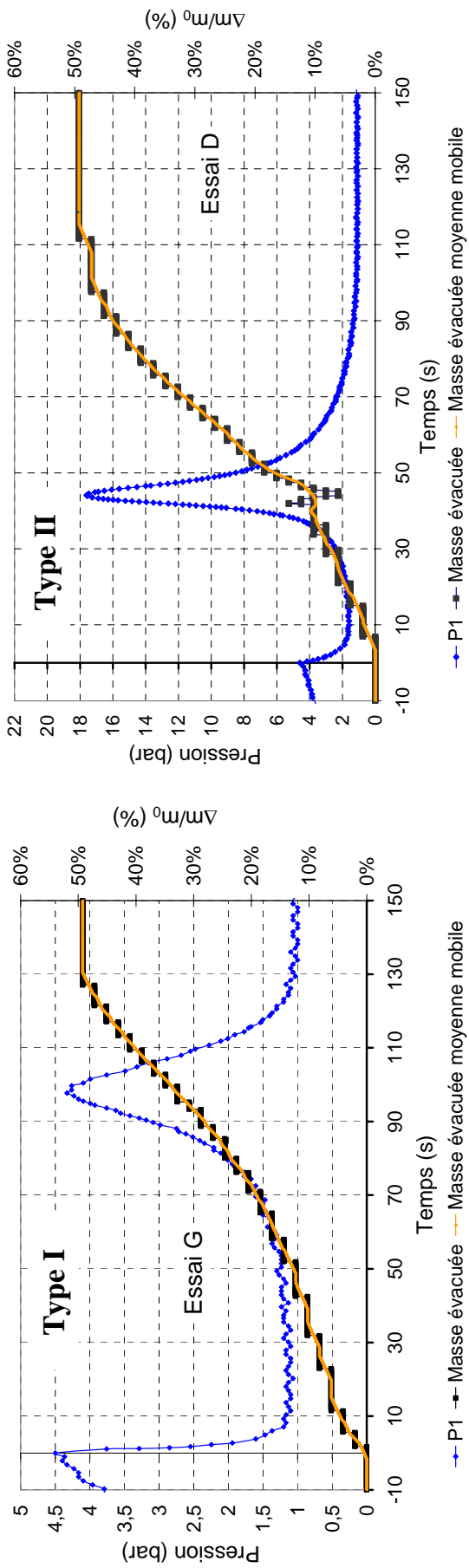


Figure 44 : Profil de masse évacuée, TYPE I

Il est à souligner cependant que le palier sur le profil de masse évacuée n'est pas toujours nettement visible. Il reste une incertitude sur le fait que ce qui est évacué à P_{\max} ne soit que du gaz.

La turbulence engendrée par les bulles de gaz dans la colonne à cet instant détériore la qualité du signal de la mesure de pression différentielle (ce capteur est extrêmement sensible et a une gamme de mesure de 0-100 mbar). Il demeure néanmoins incontestable qu'il y a un comportement différent avant, pendant et après le second pic de pression. On peut même dire que :

- la mesure de masse évacuée est nette avant et après le turnaround,
- « l'avant » et « l'après » turnaround ne peut être relié que par une courbe plutôt plate (voire légèrement inclinée).

Enfin le troisième type de comportement, **Type III**, n'a été observé qu'une seule fois (essai K). Il se caractérise par une quasi-absence de masse évacuée entre les deux pics de pression. Ce comportement est constaté lorsque l'événement est très faiblement ouvert ($A/V < 0,96 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$) et que la pression maximale dans la cellule est très élevée ($P_{\max} > 21 \text{ bar}$).

Ces trois profils de masse évacuée mettent clairement en évidence l'influence de la pression sur la masse évacuée et, plus en amont, sur le level swell : plus la pression dans la cellule est élevée et plus l'évacuation de masse est défavorisée. C'est ce que confirme la Figure 45.

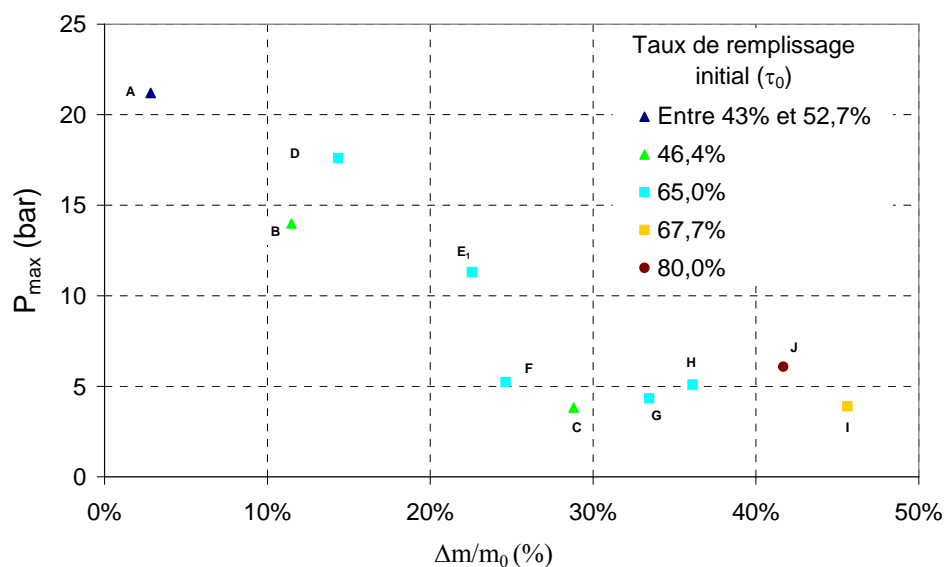


Figure 45 : $P_{\max} = f(\% \text{masse évacuée}, \tau_0)$

II.3.6 Aspects thermiques (T_{\max} et $(dT/dt)_{\max}$)

Les températures maximales atteintes (entre 265°C et 310°C) diminuent quand A/V augmente (Figure 46).

Les points A à G semblent appartenir à la même droite, ce qui indique que T_{\max} est peu sensible au taux de remplissage initial.

La Figure 47 et la Figure 48 présentent les vitesses de montée en température en fonction de la température T1.

Pour des taux de remplissage de 46,4% et 65%, on constate que les vitesses de montée en température restent superposables jusqu'à l'ouverture de l'évent. A l'ouverture de l'évent, les courbes de vitesse de montée en température se séparent. Pour une même température du liquide, plus A/V augmente plus la vitesse de montée en température présente un décrochage vers le bas.

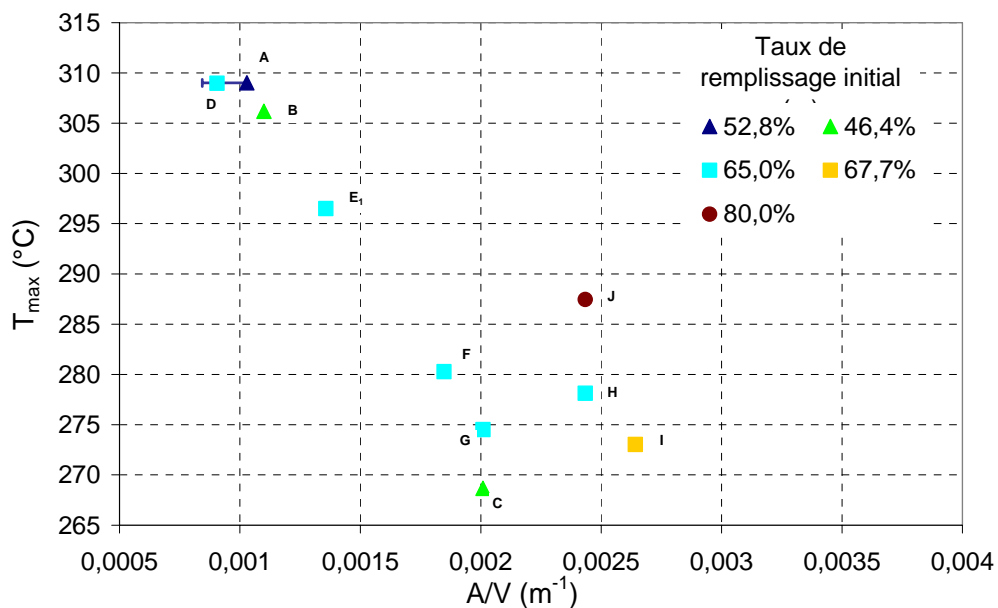


Figure 46 : $T_{\max} = f(A/V, \tau_0)$

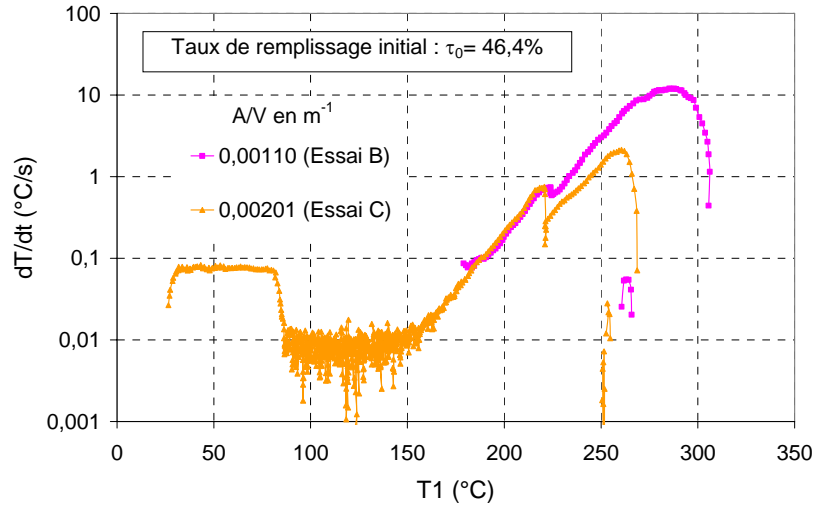


Figure 47 : $dT/dt = f(T1)$ pour un taux de remplissage de 46,4%

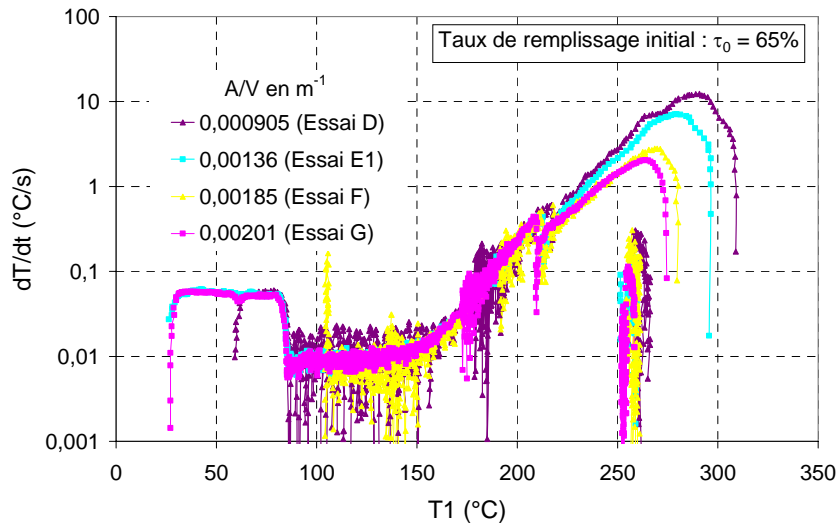


Figure 48 : $dT/dt = f(T1)$ pour un taux de remplissage de 65%

II.3.7 Influence du taux de remplissage

Les essais C et G ($A/V = 2,01 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$; $V = 125 \text{ ml}$) et les essais H et J ($A/V = 2,43 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$; $V = 135 \text{ ml}$) permettent d'observer l'influence du taux de remplissage (Figure 49 et Tableau 9). Pour des réglages supposés identiques de la ligne d'évent et de la ligne de respiration, l'augmentation du taux de remplissage provoque :

- une faible augmentation de P_{\max} et T_{\max} ,
- une diminution de la température à l'ouverture de l'évent, dont il résulte une augmentation de Δt (B.II.3.3, Figure 38 et Figure 39),

- une augmentation de la masse réactionnelle restante au turnaround ($m_{\text{turnaround}}$).

Globalement ces essais montrent que la sensibilité au taux de remplissage est assez faible pour la plupart des paramètres, excepté la masse évacuée au turnaround (ce qui paraît naturel) et Δt .

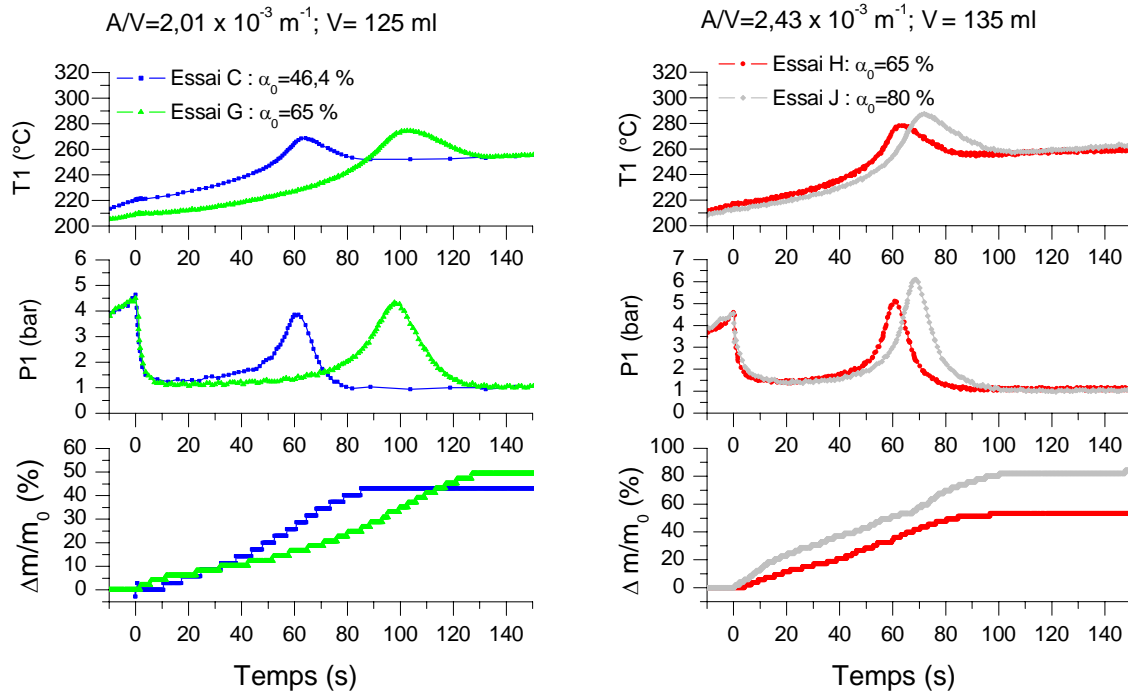


Figure 49 : Influence du taux de remplissage

	C	G	H	J
τ_0 (%)	46,65 %	65 %	65 %	80 %
A/V (m^{-1})	$2,01 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$	$2,43 \times 10^{-3}$	$2,43 \times 10^{-3}$
P_{\max} (bar)	3,83	4,33	5,10	6,08
T_{\max} (°C)	268,6	274,5	278,1	287,4
T_{ouv} (°C)	221,6	209,6	217,8	213,5
Δt (s)	59,4	97,8	60,6	69,0
$(\Delta m/m_0)_{P_{\max}}$ (%)	28,8	33,4	36,1	41,7
$m_{\text{turnaround}}$ (g)	40,1	52,6	54,5	61,2
$(dT/dt)_{\max}$ (°C/s)	2	2	3,8	3,9
$(dP/dt)_{\max}$ (bar/s)	0,21	0,17	0,47	0,485

Tableau 9 : Influence du taux de remplissage initial τ_0

II.3.8 Influence du degré d'ouverture de la ligne de respiration

Les essais E_1 et E_2 ($A/V = 1,36 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$) ont été réalisés dans le but d'observer l'influence du degré d'ouverture de la ligne de respiration sur les caractéristiques de l'emballement, toutes choses égales par ailleurs. La Figure 50 montre les deux débits d'azote obtenus lors de la caractérisation de la ligne de respiration en fonction de la pression dans la cellule (selon la méthode expliquée en B.I.2.2). Les débits obtenus pour l'essai E_1 sont plus importants que ceux obtenus pour l'essai E_2 .

L'influence de cette ouverture de la ligne de respiration est présentée sur la Figure 51 et dans le Tableau 10.

La fermeture partielle de la ligne de respiration provoque :

- une diminution de la température à l'ouverture de la ligne d'évent (de l'ordre de 4°C),
- une augmentation de Δt (de 26 s),
- une diminution de P_{\max} . (environ 10%),
- une diminution $(\Delta m/m_0)_{P_{\max}}$.

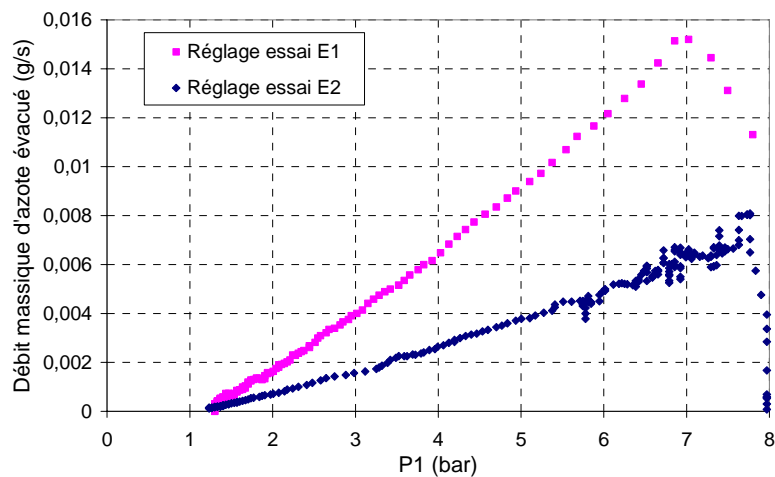


Figure 50 : Comparaison des débits massiques à travers la ligne de respiration obtenus pour les essais E_1 et E_2 .

Essai	P_{\max}	T_{\max}	T_{ow}	Δt	$(\Delta m/m_0)_{P_{\max}}$
	bar.	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	s	%
E_1	11,3	296,5	212,8	69	22,6%
E_2	10,2	294,3	209,0	95	20,5%

Tableau 10 : Influence de l'ouverture de la ligne de respiration

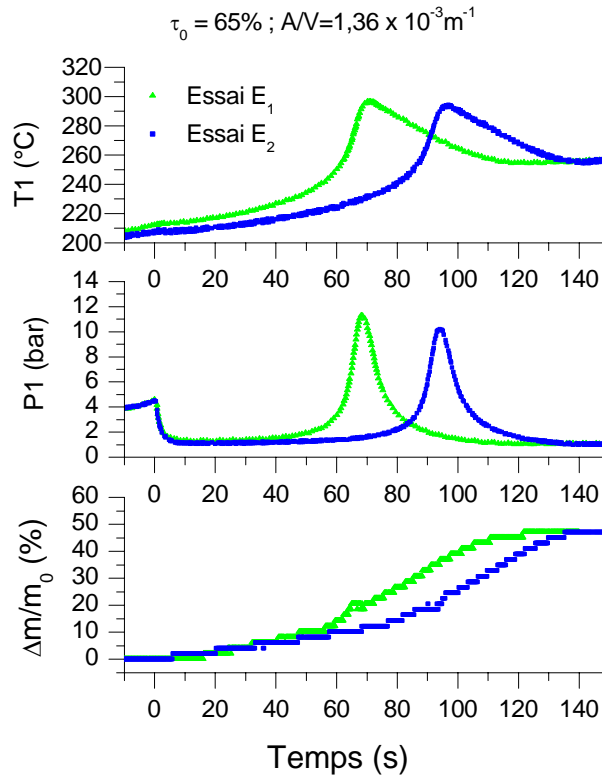


Figure 51 : Influence de l'ouverture de la ligne de respiration

Nous pouvons dès à présent donner une interprétation de ces observations. Lors du début de l'emballement, la pression dans le réacteur n'augmente qu'à partir du moment où le débit de gaz évacué par la ligne de respiration est inférieur à la vitesse de production de gaz. Le fait de refermer la ligne de respiration fait que :

- l'instant auquel la pression commence à augmenter survient plus tôt,
- la vitesse de montée en pression dans la cellule est plus importante,
- l'instant auquel s'ouvre la ligne d'évent survient plus tôt (on atteint plus rapidement les 4,5 bar) et par conséquent la température à l'ouverture est plus faible. Autrement dit l'évent s'ouvre à un moment où la cinétique de la réaction est plus faible. Le temps qui reste pour atteindre le paroxysme de l'emballement, Δt , augmente par la même occasion.

Toutes ces observations montrent que l'ouverture de l'évent de respiration est un paramètre important. Il doit être pris en compte à l'échelle de la maquette pour être sûr de se placer du côté de la sécurité.

L'influence de l'évent de respiration doit être prise en compte à l'échelle industrielle. Un événement de respiration plus petit peut conduire à un blowdown moins violent (cf. § C.V.1.3.3).

III. Conclusions de l'étude expérimentale

Les extensions et améliorations apportées au calorimètre adiabatique VSP2 ont permis de le transformer en une maquette de réacteur muni d'un événement de sécurité. Cet outil répond aux objectifs que nous nous sommes fixés :

- Il est possible de réaliser des essais blowdown en similitude approchée. L'utilisateur fixe une pression d'ouverture et une dimension d'événement (un rapport A/V). Si cet outil est validé, il permet donc de dimensionner un événement par simple conservation du rapport A/V.
- Les mesures en temps réel de la masse évacuée sont tout à fait significatives même si leur résolution mérite d'être augmentée. La mesure en temps réel de la masse évacuée a rarement été réalisée avec autant de précision et surtout jamais à cette échelle.

Les principales limites associées à cet outil sont les suivantes :

- La ligne d'événement ne peut simuler qu'une gamme limitée de diamètre de tuyère idéale équivalente allant 0,4 à 0,72 mm.
- La ligne de respiration ne peut pas simuler la présence d'un orifice de respiration de 1 mm sur un réacteur ONU 10 litres.
- Les vannes de réglage sont sujettes au vieillissement.
- L'outil ne peut être utilisé qu'avec des taux de remplissage initiaux inférieurs ou égaux à 80% et, pour le moment, uniquement en mode simulation incendie.
- La résolution du système de mesure de masse est faible (1,63 g).

Ce sont essentiellement des limites technologiques qui pourront être assez facilement dépassées à l'avenir (à l'exception peut être du problème associé aux fuites thermiques).

Nous avons choisi le système HPOC 30% dans le solvant pour sa faible pression de vapeur dans l'optique d'étudier un système purement gassy. Nous avons observé son emballement par des tests en cellule fermée⁷, et en cellule ouverte en simulation incendie (0,0083°C/s soit 0,5°C/min). Ces tests vont nous servir à utiliser la méthode DIERS puis à analyser notre système d'un peu plus près.

Nous avons ensuite réalisé une série de tests de ce système avec la maquette à 0,1 litre :

⁷ Test en cellule fermée réalisée avec une solution concentrée à 15%.

- a) Le comportement général de ce système réactionnel lors d'un blowdown rappelle bien celui des systèmes non tempérés : présence de deux pics de pression, pas d'influence notable de la chute de pression sur la température (même si un coude en température et un décrochage en dT/dt peut être observé).
- b) Nous avons obtenu une bonne reproductibilité des températures à l'ouverture de l'évent (plage de 9°C maximum pour $\tau_0 = 65\%$). Nous avons d'ailleurs montré que cette température à l'ouverture de l'évent et le temps entre les deux pics qui en résulte sont fonction du taux de remplissage et du degré d'ouverture de la ligne de respiration.
- c) Nous avons obtenu la courbe $P_{\max} = (A/V)$. C'est elle qui doit servir au dimensionnement à proprement parler. Il s'est avéré que P_{\max} est peu sensible au taux de remplissage initial.
- d) Les mesures de masse évacuée nous ont permis de mettre en évidence trois types de comportements qui illustrent l'influence de la pression (elle-même fonction de A/V) sur le level swell et donc sur la masse évacuée :
- **Type I** ($A/V > 1,56 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ et $P_{\max} < 7 \text{ bar}$) : évacuation de masse réactionnelle dès l'ouverture de la ligne d'évent jusqu'à la fin du second pic au moins et au-delà.
 - **Type II** ($0,96 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} < A/V < 1,56 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ et $P_{\max} > 11 \text{ bar}$) : évacuation de masse réactionnelle avant et après le second pic + palier (évacuation gaz ?) au voisinage du turnaround.
 - **Type III** ($A/V < 0,96 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ et $P_{\max} > 21 \text{ bar}$) : évacuation de masse réactionnelle ne commence que lors de la dépressurisation du second pic ; évacuation gaz avant.
- Nous avons également pu observer que :
- $(\Delta m/m_0)_{P_{\max}}$ est une fonction croissante de A/V et qu'elle peut aller jusqu'à 45%. Une vision grossière montre que $(\Delta m/m_0)_{P_{\max}}$ est peu sensible au taux de remplissage initial.
 - $(\Delta m/m_0)_{\text{totale}}$ est comprise entre 45% et 65%. Il semble qu'elle ne soit ni fonction de A/V ni du taux de remplissage initial.
- e) Nous avons montré que la température maximale atteinte et les vitesses de montée en température diminuent significativement quand A/V augmente.
- f) Enfin, nous avons vu que l'ouverture de la ligne de respiration a une influence non négligeable sur P_{\max} et Δt .

La maquette à 0,1 litre nous a fourni des résultats très satisfaisants au sens de la reproductibilité (sauf accidents). Nous allons exploiter ces résultats pour tenter de comprendre ces blowdown, puis de déterminer l'origine du caractère surdimensionnant de la méthode DIERS.

Il est primordial de déterminer, avant de proposer cet outil comme outil de dimensionnement pour une installation réelle, si le A/V obtenu à petite échelle reste du côté de la sécurité. Des mesures à plus grande échelle sont ainsi nécessaires à sa validation (cf. chap. C.V.).

PARTIE C :
DISCUSSION / VALIDATION

Nous avons construit la maquette à 0,1 litre avec pour objectif d'obtenir des aires d'évent moins surdimensionnées qu'avec la méthode DIERS pour les systèmes non tempérés. Nous avons restreint notre recherche dans un premier temps aux systèmes gassy et nous avons choisi un système réactionnel, le HPOC à 30% dans le 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate, qui à première vue pourrait s'en approcher.

Le premier objectif de cette partie est de procéder à la caractérisation de notre système réactionnel. Nous suivons d'abord la démarche associée aux calorimètres VSP et ARSST, puis nous approfondissons l'analyse.

Le second objectif est d'identifier et comprendre les phénomènes mis en jeu aux niveaux cinétique et hydrodynamique que nous avons pu observer avec les essais blowdown. Nous établissons pour cela un modèle gassy qui a une ambition purement qualitative. Nous le confrontons aux résultats obtenus avec la maquette à 0,1 litre.

Le troisième objectif est de procéder au dimensionnement des événements grâce aux méthodes gassy (basées sur la calorimétrie adiabatique). Nous comparons les résultats calculés à ceux obtenus expérimentalement avec la maquette à 0,1 litre. Après avoir mis en évidence le caractère surdimensionnant des méthodes utilisées, nous identifions les hypothèses à l'origine de ce surdimensionnement et nous quantifions leur importance.

Enfin le quatrième objectif, le plus important, est de vérifier si l'utilisation de la maquette à 0,1 litre en tant qu'outil de dimensionnement est correcte. Pour cela nous confrontons les valeurs de A/V proposées par notre maquette à celles obtenues à l'INERIS avec un outil recommandé au niveau réglementaire pour les peroxydes organiques : la méthode ONU 10 litres.

I. Caractérisation du système réactionnel

Devant un nouveau système réactionnel, entre l'identification des scénarios et le dimensionnement proprement dit, il faut procéder à sa caractérisation, c'est-à-dire déterminer s'il est vapogène, gazogène ou hybride.

Notre objectif initial était d'étudier les systèmes purement gassy. Pour cela nous nous sommes fixés comme principal critère de choix du système réactionnel la faible pression de vapeur du peroxyde et du solvant (températures d'ébullition respectives de 116°C à 0,02 bar et 280°C à 1,013 bar).

Dans ce qui suit nous allons d'abord nous placer dans la situation d'un utilisateur de la méthode DIERS pour identifier les difficultés qu'il rencontre, et pour déterminer dans quelle classe se situe réellement notre système. Puis nous affinerons le diagnostic grâce à des investigations supplémentaires.

I.1 Utilisation de la méthode DIERS

Plaçons nous d'abord dans la situation d'un utilisateur de la méthode DIERS qui est amené à déterminer la nature du système réactionnel 30% HPOC dans 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate.

Le manuel du calorimètre VSP2 [Leung, 2003] et celui du calorimètre ARSST [Creed et al., 1990] proposent des diagrammes de décision à cet effet. Nous suivons d'abord le protocole de caractérisation préconisé pour le calorimètre VSP2 (Annexe.IV.1) qui comporte deux étapes :

- test de la production de gaz incondensables
- si oui, distinction entre caractère purement gassy ou caractère hybride

A cause de limites technologiques que nous expliciterons le moment venu, nous serons néanmoins amenés à utiliser la méthodologie préconisée pour le ARSST (Annexe.IV.2). Nous utiliserons les essais réalisés en B.II.2.

I.1.1 Test de la production de gaz incondensables

Le diagramme de décision du VSP2 préconise un test en cellule fermée qui permet de voir facilement si notre système réactionnel n'est pas purement vapogène (Test VSP2 #1).

Nous sommes d'ores et déjà confrontés à un problème technologique : la réalisation des tests en VSP2 cellule fermée avec une solution à 30% provoque l'éclatement de la cellule de test. Nous avons donc dû travailler avec une solution à 15% (C.II.2.1).

La Figure 33 montre que la pression finale après refroidissement (10,4 bar) est supérieure à la pression au début de l'essai (pression atmosphérique), ce qui nous indique que le système n'est pas purement vapogène, qu'il est donc soit hybride soit purement gassy. Cela est rassurant, vu les critères de sélection que nous avons choisis !

I.1.2 Distinction entre comportement purement gassy et hybride

Pour permettre la distinction entre purement gassy et hybride, la méthode de caractérisation VSP2 préconise un test en cellule ouverte sur l'enceinte de 4 litres (Test VSP2 #2). L'idée est que ce dernier a lieu sous une pression moindre que le précédent, ce qui ne change rien si le système est purement gassy, mais qui conduit à une moindre T_{max} s'il y a vaporisation.

Ce test permet également d'obtenir des données calorimétriques nécessaires au calcul d'évent. C'est pour cette raison que nous avons réalisé les essais en cellule ouverte avec une concentration de 30% (C.II.2.2). En l'absence d'essai en cellule fermée avec une solution concentrée à 30%, nous ne pouvons continuer à appliquer la méthode de caractérisation préconisée par le manuel du VSP2.

Le manuel du calorimètre ARSST (Annexe.IV.2) propose une méthode qui permet de faire la distinction entre purement gassy et hybride uniquement avec des mesures en cellule ouverte. Nous avons appliqué la « méthode » (sa philosophie) grâce à des mesures en cellule ouverte avec le VSP2 réalisées sous différentes pressions initiales d'azote (C.II.2.2) :

- Test sous P_{MAP} (Test ARSST #1) : nous avons choisi de tester deux valeurs de P_{MAP} : 16 et 26 bar. (La valeur de 26 bar correspond au P_{MAP} du réacteur ONU 10 litres à l'INERIS).
- Test sous P_s (Test ARSST #2) : dans notre cas 4,5 bar.

I.1.2.1 Test en cellule ouverte sous $P_{initiale} = P_{MAP}$ (Test ARSST #1) :

D'après le diagramme ARSST, c'est le décalage temporel $(dT/dt)_{max}$ et $(dP/dt)_{max}$ qui caractérise un système hybride par rapport à un système purement gassy. Nous pouvons voir sur la Figure 35 que $(dT/dt)_{max}$ et $(dP/dt)_{max}$ à 16 et 26 bar sont simultanés, ce qui indiquerait que nous avons à faire à un système purement gassy dans ces conditions. La courbe $dP/dt = f(T)$ obtenue sous 16 ou 26 bar sera utilisée pour dimensionner l'évent de sécurité.

I.1.2.2 Test en cellule ouverte sous $P_{initiale} = P_s$ (Test ARSST #2) :

Si les aires d'évent calculées par la méthode gassy sont considérées par l'utilisateur comme trop importantes, la méthode de caractérisation ARSST (Test ARSST #2) propose de réaliser un test en cellule ouverte sous $P_{initiale} = P_s$. Le but de l'essai est de déterminer si l'abaissement de pression entraîne ou pas une diminution de la température maximale atteinte (T_{max}), que le diagramme associe à un phénomène de tempering T_{set} .

Dans notre cas nous avons choisi $P_s = 4,5$ bar (c'est la pression d'ouverture d'évent que nous avons choisie pour nos essais blowdown).

La Figure 34, la Figure 35 et le Tableau 7 montrent les résultats obtenus pour ce test. La température maximale atteinte pour cet essai est : $T_{max} = 297^\circ\text{C}$. Elle est donc inférieure de 20 à 30°C à celles atteintes lors des essais sous P_{MAP} (317 et 328°C). De plus, on peut observer un décalage 10 °C entre $(dT/dt)_{max}$ et $(dP/dt)_{max}$ (correspondant à un décalage de 0,26 s). En présence de ces deux indices, le diagramme de décision mène à la conclusion que le système doit être dimensionné comme un hybride⁸.

I.1.3 Difficultés rencontrées dans l'application de la méthode DIERS

Nous avons rencontré les difficultés suivantes lors de l'application de la méthode DIERS :

- a) Il n'est pas possible de réaliser des tests avec une solution à 30% en VSP2 cellule fermée. Cela provoque l'éclatement de la cellule. Pour pouvoir distinguer si le système est gassy ou hybride nous avons été obligés de passer à la méthodologie ARSST. Cette difficulté est probablement souvent rencontrée par les utilisateurs.
- b) L'essai en cellule ouverte sur l'enceinte de 4 litres sous $P_{initiale} = P_s$ est particulier (B.II.2.2). La totalité de l'essai n'a pas été réalisée sous une pression de l'ordre de P_s . En effet, le débit qui traverse le tube d'évacuation de la cellule est tel qu'il s'y établit une différence de pression avec l'enceinte de 4 litres qui s'élève jusqu'à 6 bar ! On peut considérer que les données enregistrées lors de la phase critique de l'emballement sont obtenues sous une pression de l'ordre d'une douzaine de bar (Figure 36). Il n'est donc pas possible de déterminer si le phénomène de tempering existe sous une pression égale à

⁸ Dans ce contexte, dimensionner pour un hybride signifie calculer l'aire purement gassy et l'aire purement vapogère en utilisant P_s et dP/dt de l'essai #1 (sous P_{MAP}) à T_{max} de l'essai #2 (sous P_s)

P_s comme le demande le diagramme de décision. Une solution aurait été l'utilisation d'une cellule ouverte ayant un tube d'évacuation de diamètre plus important.

- c) Une application mécanique de DIERS mène à la conclusion selon laquelle le système est **hybride**. DIERS attribue la diminution de T_{\max} à la présence de vapeur. D'une façon générale le Tableau 7 montre que T_{\max} augmente quand P_{initiale} augmente. Cette variation pourrait ne pas être due uniquement à la vaporisation.

Les basses pressions favorisant le level swell, nous pouvons constater que la masse réactionnelle qui reste dans la cellule est d'autant plus importante que P_{initiale} est élevée (Tableau 7). Cette différence de masse réactionnelle a une influence sur le facteur d'adiabaticité ϕ , ce qui pourrait être à l'origine des différences de T_{\max} lors des différents essais. Faisons un calcul majorant de l'influence de ϕ .

Soit ΔH l'enthalpie spécifique de la réaction. En supposant qu'il n'y ait pas de fuites thermiques, l'élévation de température de deux masses réactionnelles différentes (m_1 et m_2) est exprimé par :

$$m_1 \Delta H = \phi_1 m_1 C_p \Delta T_1$$

$$m_2 \Delta H = \phi_2 m_2 C_p \Delta T_2$$

$$\text{d'où } \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} = \frac{\phi_2}{\phi_1}$$

Soit m_1 la masse réactionnelle dans la cellule pour un essai où il n'y a pas de masse évacuée ($m_1=75\text{g}$, $\phi_1 = 1,625$).

Soit m_2 la masse réactionnelle dans la cellule pour un essai où la masse est évacuée dès le début ($m_2=16\text{g}$, $\phi_2 = 1,133$)

En prenant $C_p=2000 \text{ J/kg/K}$, $C_{p \text{ cellule}} = 500 \text{ J/kg/K}$, $m_{\text{cellule}} = 40\text{g}$ nous obtenons :

$$\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} = 1,43$$

Ce calcul montre que le facteur ϕ pourrait être à l'origine de la diminution de T_{\max} (de façon significative). Les conclusions du diagramme de décision pourraient mener à attribuer par erreur un caractère hybride à quelque chose qui ne l'est pas.

Les difficultés rencontrées nous amènent à réaliser d'autres investigations et à approfondir le diagnostic de notre système réactionnel.

I.2 Analyse des essais en calorimètre VSP2

Pour notre système réactionnel, le diagramme ARSST conduit à dimensionner comme un hybride. Nous allons voir qu'une analyse plus fouillée des essais en cellule ouverte conduit à considérer que notre système n'est pas tempéré au sens classique, mais que cela ne remet peut être pas en cause le dimensionnement proposé.

I.2.1 Sens « classique du tempering »

Le tempering correspond à une égalité entre l'énergie évacuée sous forme d'enthalpie de vapeur et l'énergie générée par la réaction. L'idée généralement associée à ce phénomène permet de schématiser un essai en cellule ouverte pour un système hybride tempéré comme le montre la Figure 52a [Etchells et al., 1998] :

Région α : la température est insuffisante pour conduire à l'ébullition.

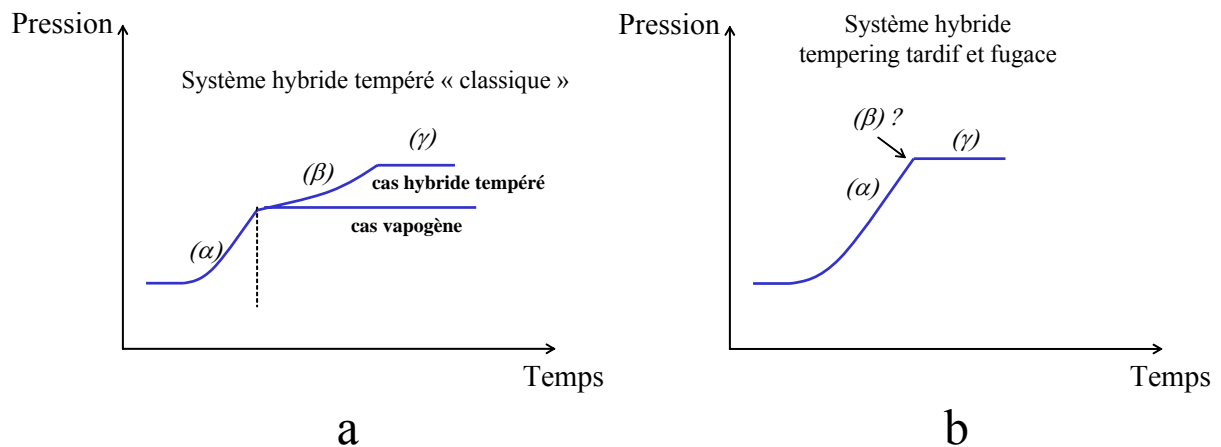


Figure 52 : Schématisation du tempering

Région β : l'ébullition consomme l'enthalpie produite par la réaction. Pour un système vapo-gène ni la température ni la pression n'augmente. Pour un système hybride tempéré la production de gaz incondensables conduit à une augmentation de pression, qui conduit elle-même à une augmentation de température, mais à un rythme très atténué par rapport à la région α .

Région γ : la réaction est terminée.

I.2.2 Essais en cellule ouverte

Lors des essais en cellule ouverte sous 4,5, 16 et 26 bar (Figure 34), il n'y a de région β visible (Figure 52b).

Nous avons également réalisé un test en cellule ouverte sous $P_{initiale} = P_{atm}$. Nous avons constaté pour cet essai que la masse réactionnelle restante dans la cellule à la fin de l'essai est telle que le thermocouple à un moment donné ne mesure que la température du ciel gazeux au dessus du liquide (il s'agit là d'une limite technologique supplémentaire) (B.II.2.2). Nous n'avons cependant pas d'information sur l'instant auquel le thermocouple a cessé de mesurer la température du liquide.

Supposons néanmoins que les mesures de température obtenues jusqu'à la fin de l'emballement à proprement parler correspondent au liquide. La Figure 53 montre que, pour cet essai, T_{max} est de 250°C. Elle est donc inférieure d'environ 70°C à celle atteinte lors des essais sous $P_{initiale} = P_{MAP} = 26$ bar. Pour cet essai il n'y a pas non plus de région β visible (Figure 34).

Nous en arrivons aux conclusions suivantes :

- soit le tempering n'existe pas : la réaction ne produit jamais assez de vapeur pour générer un point anguleux sur les courbes $T = f(t)$ et $P = f(t)$
- soit le tempering existe, mais à une température telle que la réaction se termine (la Figure 34 montre que pour l'essai sous $P_{initiale} = P_{atm}$ la réaction se termine environ deux secondes après avoir atteint 250°C).

Nous pourrions qualifier cette dernière situation de tempering tardif et fugace : le comportement est non tempéré pendant tout l'emballement, sauf pendant les dernières secondes. Or c'est pendant ces dernières secondes qu'il atteint son paroxysme. L'existence d'un tel tempering pourrait avoir des conséquences fortes sur la dimension de l'évent nécessaire.

Que ce tempering tardif ait lieu ou pas il est clair que $P_{initiale}$ a une influence sur T_{max} . Si cet effet n'est pas attribuable au défaut d'adiabaticité (C.I.1.3), il doit être imputé à un effet de la vaporisation, quand bien même cette dernière serait insuffisante à générer un tempering visible.

Cet effet (toujours sous réserve qu'il ne s'agisse pas d'un défaut d'adiabaticité) est suffisant pour garantir nous semble-t-il que, pour un blowdown dans lequel la pression ne dépasserait

pas 1 bar (événement suffisamment grand pour garantir l'absence de deuxième pic de pression), la température ne dépasserait pas 250°C. De ce fait dimensionner l'événement en se référant à la cinétique maximale à cette température nous paraît correct. C'est justement ce que propose le diagramme ARSST. Dans ce diagramme c'est seulement l'emploi du *mot* tempering qui nous paraît contestable.

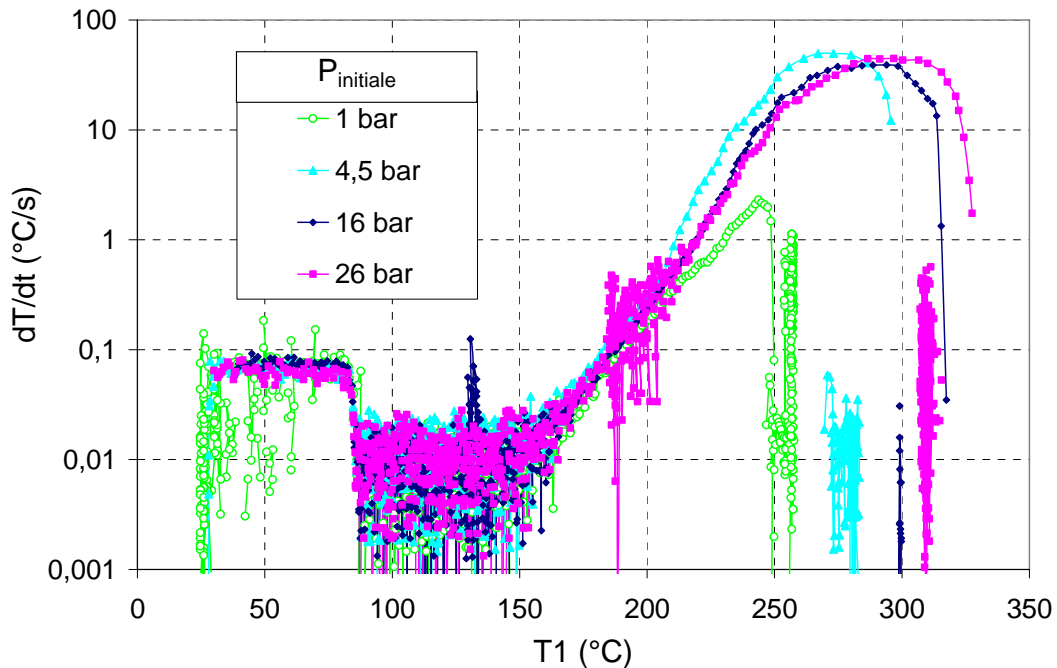


Figure 53 : Test en cellule ouverte sur l'enceinte de 4 litres : $dT/dt=f(T)$

Au total, les essais en cellule ouverte :

- confirment le diagnostic DIERS au sens où notre système est hybride (sous réserve que ce ne soit pas dû au défaut d'adiabaticité),
- nuancent ce même diagnostic : notre système n'est pas tempéré, soit il ne l'est que pendant les dernières secondes de l'emballement (tempering tardif et fugace).

Le caractère hybride se manifeste d'autant plus que la pression est basse. Il abaisse le T_{max} et, de ce fait, la cinétique maximale (ce qui peut être utilisé pour le dimensionnement).

Toutes ces conclusions devraient pouvoir être applicables lors d'un blowdown.

I.2.3 Essai en cellule fermée

L'essai en VSP2 cellule fermée avec une solution de HPOC à 15%, utilisé pour la mise en évidence du caractère *non purement vapogène* du système réactionnel (C.I.1.1), peut être étudié afin de discerner la présence de vapeur.

Nous nous intéressons ici à la partie correspondant au refroidissement après emballage (Figure 54). Nous supposons que, du fait que l'essai est réalisé en cellule fermée, la température de la phase gaz est égale à celle de la phase liquide (T_1). La pression dans la cellule est corrigée pour éliminer la pression de l'air qui a été enfermé dans l'appareil lorsqu'il a été fermé sous la pression ambiante P_{atm} avant l'essai (« gas pad ») :

$$P_{1_{corr}} = P_1 - P_{atm} \frac{T_1}{T_{1_0}}$$

$P_{1_{corr}}$: pression due aux seuls gaz et vapeurs générés par le système chimique (bar)

T_{1_0} et P_{atm} : température (K) et pression (bar) de l'air enfermé dans la cellule en début d'essai.

Le nombre de moles de gaz et vapeurs générés par le système chimique ($n_{gaz+vapeur}$) présent dans le ciel gazeux est donc donné par :

$$n_{gaz+vapeur} = \frac{P_{corr} V (1 - \tau_0)}{R T_1}$$

Quand la cellule de test refroidit et atteint la température ambiante, nous faisons l'hypothèse que la pression totale dans la cellule est due à la seule présence de gaz incondensables (nous supposons que les éventuelles vapeurs sont totalement condensées). Tout à la fin des mesures (indice *fin*), nous avons $T_{1_{fin}} = 30^\circ\text{C}$ et $P_{corr_{fin}} = P_{g_{fin}} = 9,4$ bar. Nous avons là une mesure de la quantité de gaz incondensables générés pendant la décomposition et non dissous dans la phase liquide ($n_{gaz_{généré}} = 0,0195$ moles).

Partant de là, nous pouvons calculer la pression due à ces gaz incondensables (P_g) pendant la période de refroidissement (en négligeant leur solubilité) :

$$P_g(t) = P_{g_{fin}} \frac{T_1(t)}{T_{1_{fin}}}$$

$T_{1_{fin}}$: température T_1 à la fin de l'essai après refroidissement

$P_{g_{fin}}$: pression finale due à la seule présence de gaz incondensables

On constate que, lorsque la température du mélange est de 250°C (fin de l'emballage) les gaz incondensables contribuent à la pression totale (de 24,4 bar) à 16 bar (Figure 54). Nous avons attribué le complément 10,4 bar) à une pression partielle de vapeur.

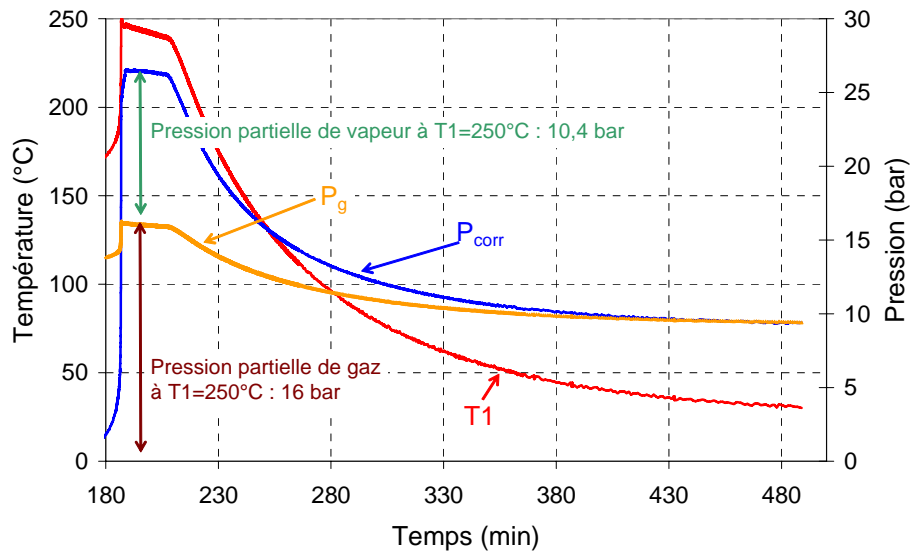


Figure 54 : Analyse du refroidissement ; estimation de la part de vapeur

Pour en avoir confirmation, en négligeant toujours la solubilité des gaz incondensables, nous avons tracé l'évolution de cette 'pression partielle de vapeur' (P_v) en fonction de la température inverse du liquide. La Figure 55 présente la fonction $\log_{10}(P_v) = f(-1000/T)$ lors du refroidissement. Cette courbe est assimilable à une droite entre 242°C et 100°C. Cela indique l'existence d'une loi de pression de vapeur de type Antoine (à deux coefficients) :

$$\log_{10} P_v = A - \frac{1000 \times B}{T(K)} \quad \text{avec } A=0,9755 \text{ et } B=2,9122$$

La Figure 56 montre que l'évolution de la pression partielle de vapeur mesurée est bien représentée par cette loi d'Antoine à partir de 100°C. Cela confirme encore qu'il s'agit bien de vapeur et que la solubilité des gaz incondensables n'est pas suffisante pour avoir une influence observable. Il est classique de vérifier si la phase gaz suit une loi d'Antoine pendant la phase de chauffage préalable à l'emballage ou au début de ce dernier [Gustin, 2002 ; Etchells *et al.*, 1998]. Dans notre cas cela n'aurait rien donné parce que les vapeurs n'apparaissent que pendant la réaction. Ainsi la pression totale (air + condensables + vapeur) n'est que de 1,4 bar (Figure 33) alors que la pression de la seule vapeur à 150°C après emballage est de 4 bar (Figure 56).

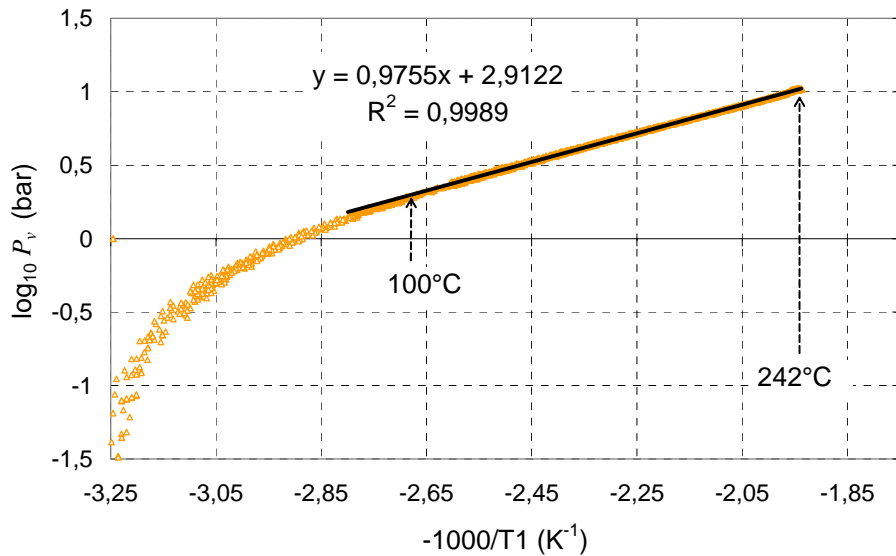


Figure 55 : Test en cellule fermée : $\log_{10}(P_{\text{abs}}) = f(-1000/T)$

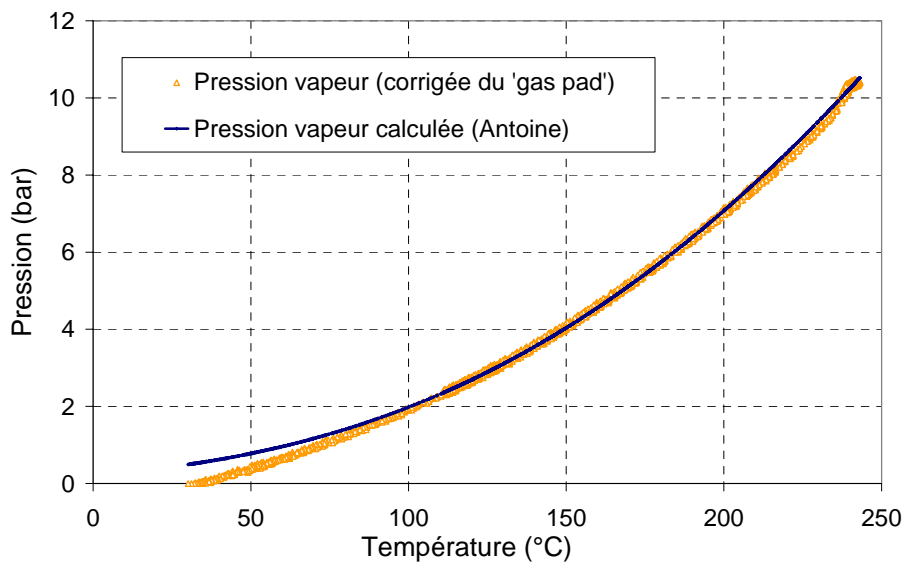


Figure 56 : Confrontation pression partielle de vapeur mesurée et pression partielle calculée avec une loi d'Antoine

Cette analyse nous montre deux choses :

- L'influence de P_{initiale} sur T_{max} lors des essais en cellule ouverte nous a fait penser à l'influence de la vaporisation. Mais nous avons un doute parce que cela pouvait être dû à un défaut d'adiabaticité pour une cellule presque vide. L'essai en cellule fermée lève le doute : la réaction de décomposition génère de la vapeur. La pression de vapeur saturante atteint 10 bars à 240°C.

- La pression de vapeur n'apparaît que pendant et surtout après l'emballement. Elle ne peut être imputée ni au peroxyde ni au solvant (que nous avons justement choisis pour leur caractère non volatil).
- Il est probable que c'est une partie des produits de décomposition qui est vaporisable. C'est un point que nous avons omis de vérifier au moment de la sélection du système. Nous pouvons même dire que nous avons été victimes du phénomène de persistance dans l'erreur : il nous a fallu de longues semaines avant de nous rendre à l'évidence que notre système était hybride, alors que nous avons tout fait pour qu'il ne le soit pas !

Nous dégagons de ces travaux les enseignements suivants :

- *Devant un produit inconnu, le test de la présence de vapeur doit être fait avant, mais aussi (voire seulement) après la réaction.*
- *les diagrammes DIERS retiennent les informations essentielles des essais préconisés. Sans faire plus d'expériences, mais en les faisant plus « parler », il est possible de connaître nettement plus sur le système voire de nuancer les conclusions du diagramme.*

I.3 Analyse des essais blowdown avec la maquette à 0,1 litre

L'analyse des essais en calorimètre nous a montré que notre système est hybride au sens où il dégage des gaz incondensables mais aussi de la vapeur. Il n'est pas tempéré au moins au sens classique. S'il l'est, ce n'est peut être que pendant les dernières secondes de l'emballement. Ces essais nous ont également montrés que par contre l'évaporation a une influence sur le déroulement de l'emballement.

Voyons maintenant si nous retrouvons ces caractères lors des essais blowdown.

I.3.1 Caractère non tempéré

Les essais d'emballement avec blowdown réalisés avec la maquette à 0,1 litre présentent des historiques de pression parfaitement typiques des systèmes non tempérés et qui n'ont rien à voir avec ceux des systèmes tempérés. En particulier, ils montrent clairement l'existence d'un second pic de pression (Figure 37 et figures de l'Annexe.I).

De plus lors d'un test de blowdown la chute de pression qui suit l'ouverture de la ligne d'évent ne provoque pas de chute de la température du liquide (Figure 57), ce qui aurait été le cas d'un système tempéré. Ces éléments confirment ce que nous attendions : notre système se comporte comme un système hybride non tempéré (sauf peut être au sommet du second pic).

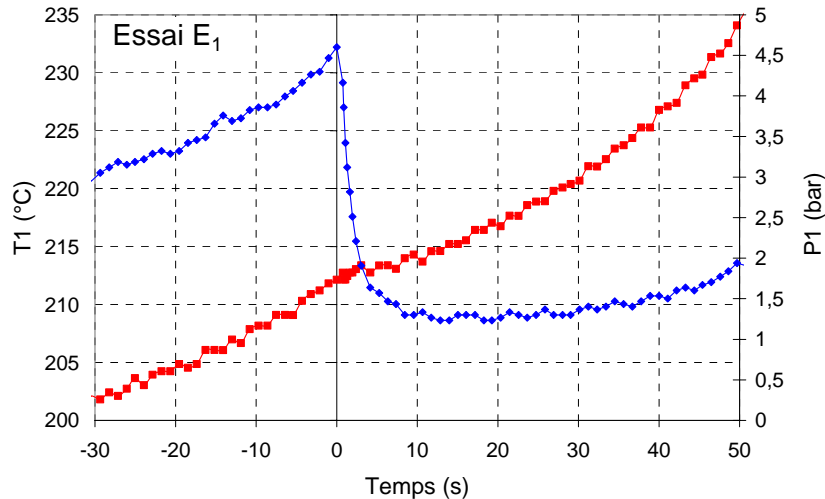


Figure 57 : Influence de l'ouverture de l'événement sur le profil de température (origine des temps correspond à l'ouverture de la ligne d'événement).

I.3.2 Caractère hybride influence de la vapeur

Si l'on regarde de plus près, les essais en blowdown avec la maquette à 0,1 litre permettent de mettre en évidence la présence de vapeur, et le fait que cette présence a une influence sur le déroulement du blowdown.

I.3.2.1 Relation entre température et A/V

Les essais en blowdown avec la maquette à 0,1 litre ont montré que T_{\max} et dT/dt sont sensibles au paramètre A/V (Figure 46, Figure 47 et Figure 48). Intéressons nous de plus près aux essais B et C réalisés avec un taux de remplissage initial de 46,4% et ayant un A/V respectif de $0,00110 \text{ m}^{-1}$ et $0,00201 \text{ m}^{-1}$.

La Figure 58 montre que, pour la même température d'ouverture d'événement (220°C), plus la pression est élevée, plus on atteint une température élevée. Ce qui est analogue à ce que nous avons observé en cellule ouverte (C.I.2.2)

La Figure 59 montre que les courbes $dT/dt = f(T)$ se superposent jusqu'à l'ouverture de l'événement puis se séparent. Le décrochage de dT/dt observé à l'ouverture de l'événement est d'autant plus important que A/V est important.

Comme pour les essais en cellule ouverte, deux phénomènes peuvent être à l'origine de ce comportement :

- la présence de vapeur : lors de l'emballlement, la montée en température est essentiellement due à l'apport d'énergie qui simule l'incendie et à l'énergie libérée par la

réaction chimique. Les faibles pressions favorisent la vaporisation qui constitue un puits thermique. La vitesse de montée en température du liquide et la température maximale atteinte (T_{max}) s'en trouvent diminuées.

- la diminution du facteur d'adiabaticité ϕ : plus A/V augmente, plus la masse évacuée au turnaround est élevée (Figure 42). Le facteur d'adiabaticité ϕ augmente donc en cours d'essai. La vitesse de montée en température et la température maximale atteinte (T_{max}) sont donc diminuées.

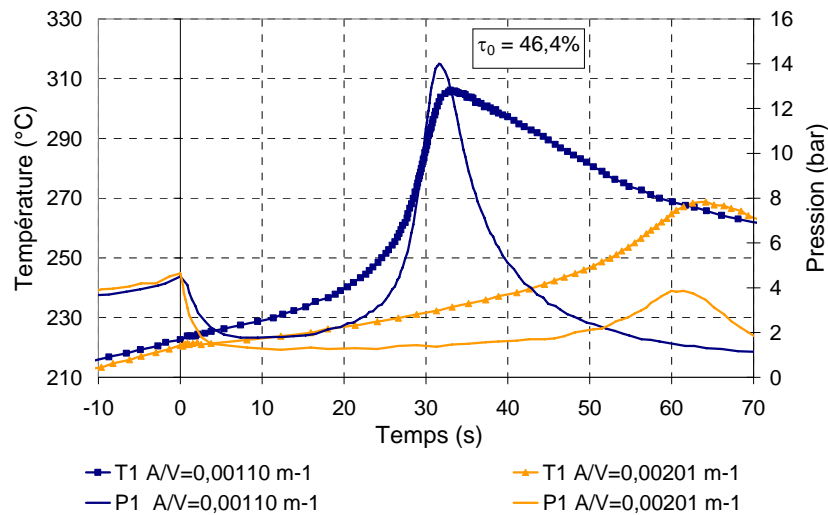


Figure 58 : Comparaison des historiques de température et pression pour deux essais à $\tau_0 = 46,4\%$ (A/V respectif de $0,00110 \text{ m}^{-1}$ et $0,00201 \text{ m}^{-1}$)

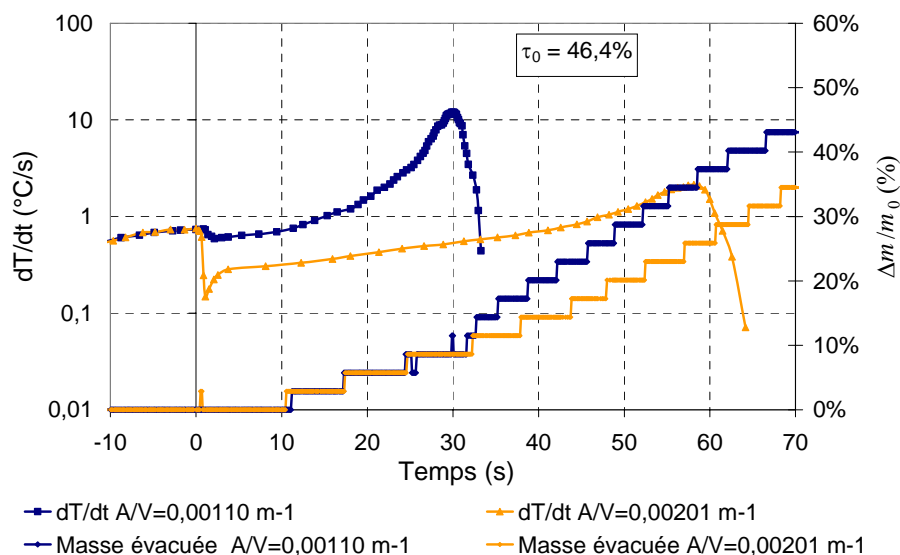


Figure 59 : Comparaison des historiques de masse évacuée et de pression pour deux essais à $\tau_0 = 46,4\%$ (A/V respectif de $0,00110 \text{ m}^{-1}$ et $0,00201 \text{ m}^{-1}$)

La Figure 59 montre également les historiques de masse évacuée pour ces essais. On constate que les masses réactionnelles évacuées sont approximativement les mêmes au bout des 30 secondes suivant l'ouverture de l'évent et qu'elles sont assez faibles (environ 10 % de la masse initiale). On peut donc considérer que le facteur ϕ n'est pas très différent pour les deux essais pendant les 30 premières secondes. Il en résulte que le seul phénomène qui peut expliquer que le décrochage de dT/dt est plus important pour le plus grand A/V est la présence de vapeur.

Remarque : Nous avons un moment⁹ pensé que le décrochage pouvait être dû à un effet de la pression sur la cinétique de la réaction. Il nous semble que cette hypothèse supplémentaire, correspondant à un phénomène rarement observé et qui n'est pas signalé dans la littérature concernant HPOC, n'est pas nécessaire pour expliquer nos observations.

I.3.2.2 Corrélation Pression/Température

La Figure 60 montre qu'il y a une corrélation entre la pression au turnaround (P_{\max}) et la température du liquide au turnaround ($T_{P_{\max}}$) pour l'ensemble des expériences réalisées. Cette corrélation est indépendante du taux de remplissage et du volume de la cellule. Cette corrélation ressemble à un équilibre liquide vapeur de type Antoine :

$$\log_{10} P_v = A - \frac{1000 \times B}{T(K)}$$

Elle correspond toutefois à une pression bien plus basse que celle de la vapeur de l'essai en cellule fermée (Figure 56). Il est donc probable qu'il ne s'agit pas d'un équilibre, mais que cette pression est le résultat d'une cinétique de vaporisation.

En tous cas l'existence même de cette corrélation est une nouvelle preuve tangible, et même frappante, de l'influence de la vapeur sur le blowdown.

En conclusion, comme pour les essais en cellule ouverte (C.I.2.2) la présence de vapeur a un effet observable sur le déroulement du blowdown, et ce d'autant plus qu'il se déroule à basse pression (grand A/V) :

- changement de pente de température (décrochage de dT/dt) à l'ouverture de l'évent.
- forte corrélation entre P_{\max} et $T_{P_{\max}}$.

⁹ Un moment où nous pensions encore que notre système était purement gassy.

Cette corrélation est indépendante de τ_0 et de V , ce qui ne serait très probablement pas vrai pour un système purement gassy. Il est également à noter que pour les essais blowdown où P_{\max} est inférieur à 5 bar, $T_{P_{\max}}$ n'excède pas 280°C.

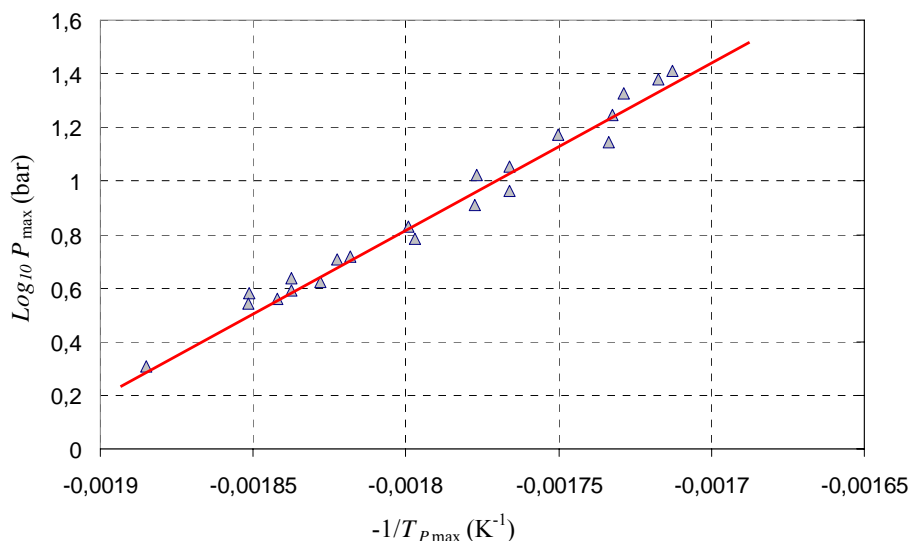


Figure 60 : Corrélation entre P_{\max} et $T_{P_{\max}}$

I.4 Origine du caractère hybride

Nous avons mis en évidence la présence d'espèces vaporisables dans notre mélange réactionnel pendant et surtout après réaction. Nous avons pourtant choisi les réactifs de façon à obtenir un mélange très proche d'un système gassy (faibles pressions de vapeur du peroxyde et du solvant). Nous essayons ici de déterminer la nature des espèces vaporisables.

I.4.1 Rappel des espèces potentiellement présentes et de leur pression de vapeur

Le mélange réactionnel initial est composé de HPOC, de cumène et de solvant.

Nous n'avons pas réalisé d'analyse chimique des produits de notre réaction. En supposant que le solvant que nous avons utilisé est réellement inerte, nous pouvons supposer que les produits issus de la réaction présents sont les mêmes que ceux observés par Levin et. al [2006] (B.II.1.1.3) :

- *Mécanisme 1* : Décomposition thermique du HPOC en présence de cumène \rightarrow α -méthylstyrène + eau
- *Mécanisme 2* : Décomposition thermique du HPOC \rightarrow Acétophénone + Méthanol

Remarque : ces mécanismes ne prévoient pas la formation d'incondensables. Ils ne nous sont utiles qu'à titre de base de travail et pour évaluer des ordres de grandeur.

La Figure 61 montre les pressions de vapeur saturante de chacun de ces composés chimiques lorsqu'ils sont purs. Les données sont issues du DIPPR [Daubert *et al.*, 1989]. Le HPOC n'apparaît pas sur ce graphe car on considère qu'il se décompose avant d'atteindre une pression de vapeur significative. Pour le solvant seul la température d'ébullition sous 1 bar est disponible ($T_{eb} = 280^\circ\text{C}$). Nous avons utilisé l'équation valable pour un composé lourd, l'Hexadecene ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}$), qui a la même température d'ébullition. Nous pouvons constater qu'entre 200 et 300°C (gamme de températures atteintes lors d'un emballement) :

- Les produits organiques lourds ont une pression de vapeur qui peut ne pas être négligeable, de l'ordre d'une dizaine de bar.
- L'eau et le méthanol se démarquent de par leur très forte pression de vapeur.

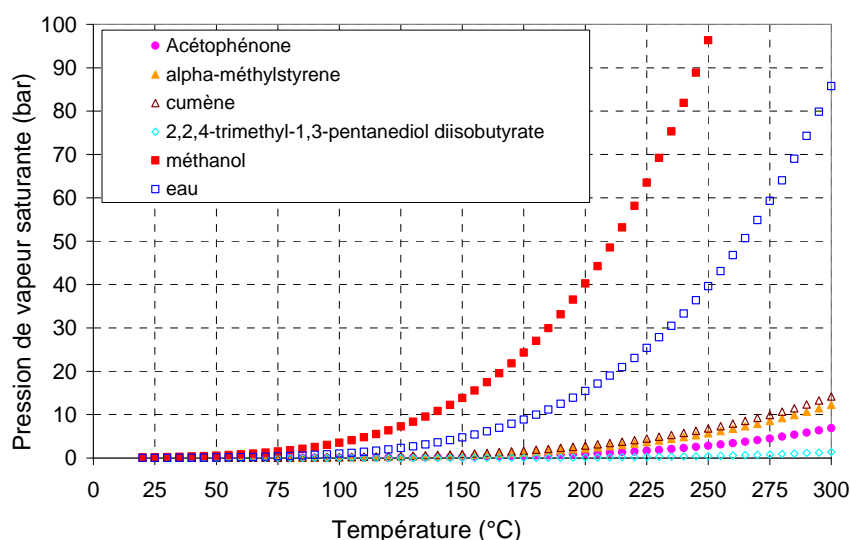


Figure 61 : Pression de vapeur saturante des constituants purs potentiellement présent dans la phase liquide après réaction

I.4.2 Hypothèses sur la nature des produits vaporisables

Nous disposons d'une évaluation de la pression de vapeur (P_v) à la fin d'une réaction (C.I.2.3). Il s'agit ici de savoir si cette pression de vapeur peut être due :

- aux composés présents en début de réaction : solvant et cumène
- aux produits de la décomposition complète du HPOC par les *mécanismes 1 et 2 en parallèle* : Acétophénone + méthanol + α -méthylstyrène + eau,

- aux produits de la décomposition complète du HPOC par le *mécanisme 2 seul* :
Acétophénone + méthanol.

Nous serons amenés à faire des hypothèses sur la chimie et nous considérerons que le mélange est idéal, ce qui permet d'appliquer la relation de Raoult :

$$P_i(T) = x_i P_i^{sat}(T)$$

Avec :

$P_i(T)$: pression partielle du composé i dans le mélange

$P_i^{sat}(T)$: pression de vapeur saturante du composé i pur

x_i : fraction molaire du composé i dans la phase liquide

I.4.2.1 Contribution du solvant et du cumène

Le Tableau 11 montre la composition initiale du mélange réactionnel pour une solution de HPOC à 15%. Il calcule aussi les pressions partielles qu'auraient le solvant et le cumène à 250°C si les fractions molaires ne varient pas pendant la réaction, soit 0,8 bar. Or ces fractions molaires diminuent probablement pendant la réaction (puisque la décomposition du HPOC crée de nouvelles molécules). La pression partielle de vapeur due au solvant et au cumène est donc inférieure à 0,8 bar ce qui est largement inférieur aux 10,4 bar évalués à la fin de la réaction en cellule fermée (C.I.2.3). Les produits de départ n'ont donc qu'une faible part (< 8%) dans la phase vapeur en fin de réaction.

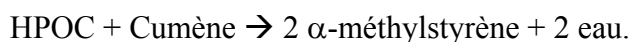
	Solvant	HPOC	Cumène	Total
Masse molaire (g/mole)	286,41	152,2	120,19	
Masse (g)	42,74	7,89	1,97	52,6
Nombre de moles (n)	0,15	0,052	0,016	0,218
Fraction molaire	68,8%	23,8%	7,4%	100%
Pression de vapeur saturante du composé pur à 250°C (bar)	0,44	-	6,79	
Pression partielle de vapeur du composé à 250°C (bar)	0,30	-	0,50	0,8

Tableau 11 : HPOC 15 % dans solvant ; Pression de vapeur des composés présents avant la réaction

I.4.2.2 Décomposition complète du HPOC par les mécanismes 1 et 2 en parallèle :

Supposons maintenant que le HPOC se décompose totalement selon les mécanismes 1 et 2 en parallèle. Nous pouvons faire les hypothèses suivantes :

- le mécanisme 1 se réalise rapidement pour épuiser tout le cumène présent¹⁰ :



Le nombre de moles de HPOC qui réagit selon le mécanisme 1 est égal au nombre de moles de cumène : 0,016 mole (Tableau 11).

- Le HPOC restant ($0,052 - 0,016 = 0,036$ moles) se décompose¹⁰ selon le mécanisme 2 :



Remarque : ces hypothèses ne correspondent pas forcément à la réalité. Cela n'est pas très grave dans la mesure où il s'agit simplement de s'intéresser à des ordres de grandeur.

	Solvant	Acétophénone	Méthanol	H ₂ O	α -methylstyrene	Total
Masse molaire (g/mole)	286,41	120,15	32,04	18	118,18	
Nombre de moles	0,15	0,036	0,036	0,033	0,033	0,288
Fraction molaire (%)	52,2%	12,4%	12,4%	11,5%	11,5%	100%
Pression de vapeur saturante du composé pur à 250°C (bar)	0,44	2,83	96,35	39,61	5,71	
Pression partielle de vapeur du composé à 250°C (bar)	0,23	0,35	11,95	4,55	0,65	17,73

Tableau 12 : Pression de vapeur du mélange réactionnel après réaction (mécanismes 1 et 2 en parallèle)

Le Tableau 12 montre les différentes fractions molaires des espèces présentes dans la phase liquide avec les hypothèses précédentes. Ces fractions conduisent à une pression de vapeur de 17,73 bar, les parts les plus importantes étant à attribuer à l'eau et au méthanol. Cette pression de vapeur calculée avec les hypothèses précédentes est plus importante que les 10,4 bar observés expérimentalement. Ce calcul montre toutefois que les produits de la réaction (en particulier eau et méthanol) peuvent être à l'origine de la vapeur observée.

¹⁰ Les équations bilans sont proposées par Levin *et al.* [2006]

I.4.2.3 Décomposition complète du HPOC par le mécanisme 2 :

Supposons que le HPOC se décompose¹⁰ totalement uniquement selon le mécanisme 2 :



Le cumène ne participe donc pas à la réaction.

Le Tableau 13 calcule la composition molaire du mélange réactionnel et les pressions partielles dans ces conditions. Nous pouvons constater que la pression partielle de vapeur due au méthanol est la plus importante et plus importante encore dans le cas précédent (18,55 bar).

	Solvant	Cumène	Acétophénone	Méthanol	Total
Masse molaire (g/mole)	286,41	120,19	120,15	32,04	
Nombre de moles	0,149	0,016	0,052	0,052	0,269
Fraction molaire	55,4%	6,1%	19,25%	19,25%	100%
Pression de vapeur saturante du composé pur à 250°C (bar)	0,44	6,79	2,82	96,35	
Pression partielle de vapeur du composé à 250°C (bar)	0,24	0,41	0,54	18,55	19,74

Tableau 13 : Pression de vapeur du mélange réactionnel après une réaction

La pression de vapeur est de 19,74 bar, ce qui est encore une fois supérieure à celle que nous avons estimée expérimentalement (10,4 bar).

I.4.2.4 Conclusion sur la nature des produits vaporisables

Réactifs et solvants n'expliquent que 8% de la pression de vapeur estimée à la fin d'un essai en cellule fermée.

Les mécanismes de décomposition proposés par Levin *et al.* conduisent à produire des produits vaporisables (eau et méthanol en particulier).

Les deux hypothèses sur la décomposition (mécanismes 1 et 2 en parallèle et mécanisme 2 seul) nous ont conduits à prévoir une pression de vapeur plus élevée (17,73 et 19,74 bar) que celle qui a été observée (10,4 bar), mais du bon ordre de grandeur.

Il est probable que les mécanismes proposés par Levin *et al.* ne sont pas les seuls à se produire. Nous avons observé des gaz incondensables qu'ils ne prévoient pas. Ces derniers pourraient résulter d'une décomposition plus poussée, vers des produits de moindre masse molaire. De plus, notre solvant n'est peut être pas inerte : soit il participe à la réaction de

décomposition soit il réagit avec les produits de la réaction de décomposition en produisant d'autres molécules lourdes.

Ces phénomènes pourraient diminuer les fractions molaires de l'eau et du méthanol dans le mélange final, voire diminuer la quantité absolue de ces espèces.

De cette analyse nous concluons que ce sont bien des produits de la réaction qui sont à l'origine de la vapeur observée¹¹. Cela explique que le caractère hybride (l'influence de la vapeur) se manifeste surtout en fin de décomposition. Il est probable que la plus grosse partie de la pression est due à l'eau et/ou au méthanol.

Une analyse chimique du mélange réactionnel après décomposition pourrait apporter des éclaircissements sur la composition en produits vaporisables et sur les mécanismes réactionnels favorisés par nos conditions expérimentales.

I.5 Conclusions sur le système réactionnel

L'application mécanique de la méthode de caractérisation DIERS mène aux conclusions suivantes :

- notre système produit des gaz incondensables
- la T_{\max} atteinte par notre système décroît si la pression décroît, donc le système peut être dimensionné comme un hybride à T_{\max} sous P_s (soit 297°C). Cette proposition résulte probablement de l'idée que le système est tempéré à cette température.

Notre analyse critique des essais préconisés par le DIERS montre des limites technologiques qui peuvent être la source de mauvaises interprétations. Nous avons mis en évidence les éléments suivants :

- les phénomènes d'évacuation de masse réactionnelle (due à l'ébullition) lors des tests en cellule ouverte sous $P_{\text{initiale}} = P_s$ conduisent à une pression dans la cellule de l'ordre d'une douzaine de bar pendant quelques secondes. Il n'est pas possible de déterminer avec cet essai si le système donne lieu à un tempering sous P_s .
- les essais en cellule ouverte à basse pression vident en grande partie la cellule, ce qui peut conduire à attribuer à la vaporisation une diminution de T_{\max} due en réalité à l'augmentation de ϕ .

¹¹ La présence de vapeur dans un système est le plus souvent dû au solvant. Elle peut aussi parfois être due au produit qui se décompose lui-même (ex : Di-Tert-Butyl-Peroxide (DTBP)). Il ne faut pas oublier, qu'elle peut aussi être due comme c'est notre cas, aux produits de la décomposition.

Nos investigations supplémentaires à propos des essais en cellule ouverte et en cellule fermée confirment le diagnostic DIERS au sens où notre système est hybride, où il comporte de la vapeur. Nous avons pu associer cette vapeur aux produits de la décomposition. Cela nous rappelle que, quand on s'inquiète de la présence de vapeur, il ne suffit pas de regarder les espèces présentes au début. Nous avons vérifié que les mécanismes chimiques de décomposition proposés par Levin *et al.* sont non seulement compatibles avec la formation de vapeur, mais que ces mécanismes doivent probablement être complétés dans notre cas par des décompositions plus poussées (ils produisent trop de vapeur mais pas d'incondensables).

L'analyse de ces mêmes essais nuance le diagnostic précédent : soit notre système n'est pas tempéré, soit il ne l'est que pendant les dernières secondes de l'emballement (tempering tardif et fugace). Ce qui pourrait être un trait partagé avec une bonne partie des systèmes pour lesquels ce sont des produits de la réaction qui sont vaporisables.

Les essais blowdown avec notre maquette confirment ce diagnostic :

- Il y a bien deux pics de pression.
- La chute de pression qui suit l'ouverture de l'évent ne conduit pas à une chute de température mais à un simple changement de pente.

Même si elle n'est pas suffisante pour tempérer (ou seulement tardivement), la vaporisation a une influence non négligeable sur la décomposition : elle consomme de l'énergie, ce qui abaisse la T_{\max} atteinte et, par voie de conséquence, la cinétique maximale. Nous avons observé aussi bien pour les essais en cellule ouverte que pour les essais en blowdown que cet effet est d'autant plus marqué que P_{\max} est faible. Cet effet de dimensionnement est utilisé dans la méthode DIERS et cela reste légitime même si le système n'est pas tempéré.

Pour les essais blowdown la vaporisation :

- génère un décrochement de dT/dt à l'ouverture de l'évent de sécurité (surtout quand A/V est grand et qu'ainsi la pression dans la cellule est faible),
- est probablement à l'origine d'une corrélation Pression / Température dans la cellule.

Remarque : Un système purement gassy existe-t-il ? :

Une condition nécessaire pour qu'un système soit purement gassy est que ni les réactifs, ni le solvant ne soient vaporisables. C'est le cas de notre système (à la présence de cumène près). Une autre condition que nous avons testée à nos dépens est que les produits de la réaction ne soient eux-mêmes pas volatils. Peut-on imaginer, dans le cas d'une réaction de décomposition, que les molécules obtenues seront toutes suffisamment légères pour être des gaz

incondensables ou suffisamment lourdes pour être des liquides non volatils, sans qu'aucune ne soit médiane, c'est-à-dire vapeur condensable ? Nous ne pouvons apporter une réponse définitive à cette question, mais il nous semble que le nombre de systèmes qui conduirait à une réponse positive doit être faible pour le moins.

II. Construction d'un modèle gassy et analyse des phénomènes mis en jeu lors d'un blowdown

Le chapitre précédent a mis en évidence le caractère hybride non tempéré de notre système réactionnel. Nous souhaitons identifier et comprendre les phénomènes mis en jeu aux niveaux cinétique et hydrodynamique que nous avons pu observer avec les essais blowdown.

Notre démarche pour ce la consiste à comprendre dans un premier temps les phénomènes qui ont lieu pendant le blowdown pour un système purement gassy. Nous mettrons en évidence tous les comportements qui sont communs avec ceux observés avec notre système hybride, c'est-à-dire ceux qui sont liés à la prépondérance des gaz incondensables. Ceux qui ne le sont pas devront être expliqués par la présence de la vapeur ou par l'influence d'autres phénomènes non pris en compte.

Nous avons donc construit un modèle dynamique purement gassy qui n'a qu'une ambition qualitative. Ce modèle a été simulé sous Excel Visual Basic en utilisant la méthode explicite d'Euler pour l'intégration des équations différentielles ordinaires.

Nous définissons une simulation de référence pour laquelle nous décrivons les phénomènes et les comportements caractéristiques d'un système gassy. Nous ferons ensuite une étude de sensibilité aux paramètres suivants :

- taux de remplissage initial : τ_0
- A/V
- paramètre cinétique n

II.1 Description du modèle

II.1.1 Bilans et sous modèles :

II.1.1.1 Bilans :

Nous avons repris les bilans valables pour un système purement gassy (A.III.)

Bilan massique total :

$$\frac{dm}{dt} = -W = -GA$$

Bilan thermique :
$$\frac{dT}{dt} = \frac{m \dot{q}_R + \dot{Q}_{incendie} - WPv_i}{mC_p} = \frac{m \dot{q}_R - WPv_i}{mC_p} + \left(\frac{dT}{dt} \right)_{incendie}$$
 Équation 52

Bilan massique sur la phase gaz :
$$\frac{dm_g}{dt} = m \dot{m}_g - Wx_{gi}$$

Le bilan thermique a été modifié pour prendre en compte l'apport de chaleur réalisé par simulation incendie $\dot{Q}_{incendie}$. Cet apport de chaleur produit une rampe de température de vitesse $\left(\frac{dT}{dt} \right)_{incendie}$.

II.1.1.2 Équation cinétique

La littérature fournit quelques articles où la cinétique de décomposition du HPOC a été étudiée [Miao *et al.*, 2002 ; Li *et al.*, 2005 ; Due *et al.*, 1998]. Ils ont conclu au caractère autocatalytique de cette réaction.

L'INERIS a effectué une analyse en calorimètre C80 de la décomposition de la solution de HPOC qui a fait l'objet de nos essais blowdown (30% HPOC dans 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate). Les résultats ont également montré un comportement autocatalytique (Annexe.II).

Nous avons donc choisi une équation cinétique de type autocatalytique :

$$\frac{dX}{dt} = C \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1-X)^n X^r$$
 Équation 53

X : avancement de la réaction (%) C : coefficient pré-exponentiel (s^{-1})

n et r : coefficients cinétiques E_a : énergie d'activation (J/mole)

R : constante des gaz parfaits (J/mole/K)

T : température du mélange réactionnel (K)

II.1.1.3 Sous modèles

La puissance spécifique (\dot{q}_R) produite par la réaction et la vitesse spécifique de production de gaz (\dot{m}_g) sont reliés à l'avancement X par :

$$\dot{q}_R = \Delta H_r \frac{dX}{dt} \text{ et } \dot{m}_g = K_{mod} \frac{dX}{dt}$$

Avec :

ΔH_r : Enthalpie spécifique de réaction (J/kg)

K_{mod} : masse totale de gaz produite par unité de masse réactionnelle (kg_{gaz} / kg).

Dans le cadre de ce modèle gassy, nous supposons que la pression totale n'est due qu'aux gaz incondensables produits et que la loi des gaz parfaits s'applique :

$$P = P_g = \frac{m_g RT}{M_{wg} \left(V - \frac{m}{\rho_l} \right)}$$

II.1.2 Équations gouvernant l'hydrodynamique

Le bilan matière global nécessite l'évacuation du flux massique G . Nous avons pour cela utilisé la méthode de Tangren *et al.* (équation 9, A.III.2.1). Cette équation a été utilisée aussi bien pour un écoulement gazeux qu'un écoulement diphasique.

Concernant le level swell, un modèle de contenu de réacteur homogène ne pouvait pas nous suffire, puisqu'il suppose un écoulement à l'évent toujours diphasique alors que nous voulons voir s'il peut y avoir des transitions entre écoulement diphasique et écoulement gazeux à l'évent. C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé une méthode inspirée du DIERS project Manual [Fisher *et al.*, 1992] qui détermine si l'écoulement est gazeux ou diphasique et qui, quand l'écoulement est diphasique essaye d'évaluer la fraction volumique de gaz à l'évent (α_i). Nous nous appuyons sur les équations et corrélations décrivant le level swell pour un réacteur en régime *churn-turbulent* (A.III.2.2.2).

II.1.2.1 Critère de transition entre l'écoulement monophasique et l'écoulement diphasique

L'intégration de la corrélation locale pour j_g/u_∞ valable pour le régime churn turbulent (A.III.2.2.2) sur tout le mélange permet de relier la fraction de vide moyenne qui permet tout juste le désengagement complet ($\bar{\alpha}_{DES}$) au débit de gaz formé mesuré par \dot{m}_g :

$$\frac{\dot{m}_g V \rho_l (1 - \bar{\alpha}_{DES})}{\rho_g u_\infty A_R} = \frac{2 \bar{\alpha}_{DES}}{1 - 1,5 \bar{\alpha}_{DES}} \quad \text{Équation 54}$$

Cette relation (utilisée dans le DIERS Project Manual [Fisher *et al.*, 1992] et par Fauske [2005]) est démontrée en Annexe.III.

Comme le montre la Figure 62, $\bar{\alpha}_{DES}$ correspond à la fraction de vide permettant d'avoir l'interface liquide/gaz juste en haut du réacteur de façon à ce que ce soit uniquement le gaz qui traverse l'évent.

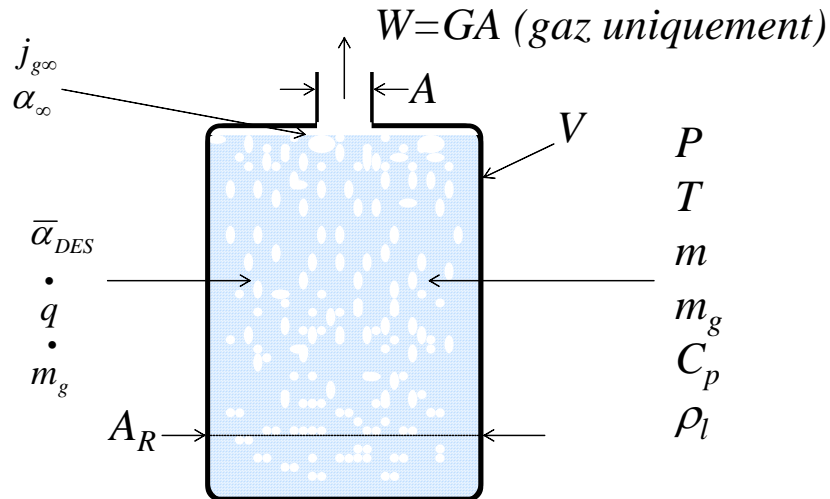


Figure 62 : Réacteur en régime d'écoulement churn turbulent avec désengagement complet des bulles de gaz ($\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_{DES}$)

Notre démarche consiste à comparer $\bar{\alpha}_{DES}$ au $\bar{\alpha}$ réellement présent à l'instant t :

$$\bar{\alpha} = \frac{V - m/\rho_l}{V}$$

On peut définir alors les conditions qui vont fixer la composition du mélange à l'évent :

- Si $\bar{\alpha} > \bar{\alpha}_{DES}$ alors l'évacuation est totalement gaz car les conditions pour qu'il y ait un désengagement total sont réunies.
- Si $\bar{\alpha} < \bar{\alpha}_{DES}$ alors le milieu diphasique retient trop le gaz pour avoir désengagement dans les conditions du réacteur : l'évacuation est alors diphasique.

Gustin [2006], Etchells *et al.* [1998] et le DIERS Project Manual [Fisher *et al.*, 1992] proposent une approche analogue dans le cas d'un système vapogène.

II.1.2.2 Evaluation de α_i et du débit massique évacué

Dans le cas d'un écoulement gazeux il est évident que : $\alpha_i = 1$. L'équation de Tangren *et al.* (III.2.1) est utilisée pour évaluer le flux massique de gaz évacué.

Dans le cas d'une évacuation diphasique, la solution propre consisterait à intégrer la corrélation locale pour j_g/u_∞ (A.III.2.2.2) sur la hauteur du *réacteur jusqu'à l'évent*. Pour simplifier notre approche nous faisons les hypothèses suivantes :

- le titre volumique en gaz à l'évent n'est pas très différent de celui qu'on aurait en haut du mélange diphasique si le réacteur avait une hauteur infinie. On verra bientôt que c'est une approximation très correcte pendant presque toute la partie diphasique du blowdown. Soit α_∞ :

$$\alpha_i = \alpha_\infty = \frac{2\bar{\alpha}}{(1 + C_0\bar{\alpha})}$$

- le flux massique évacué à l'évent est calculé en utilisant l'équation de Tangren *et al.* [1949] qui suppose que l'écoulement est **homogène** (les deux phases ont la même vitesse).

Remarque : Il peut sembler gênant à priori de mettre en série un écoulement avec glissement de phase dans le réacteur (régime churn-turbulent) et un écoulement homogène dans l'évent (vitesse du gaz = vitesse du liquide). Le DIERS [Fisher *et al.*, 1992] propose une « coupling equation » pour tenir compte de l'écart entre la vitesse du gaz et la vitesse du liquide, même dans l'évent. Il est possible que cette approche respecte mieux la conservation de la matière que la nôtre mais l'écart est probablement faible. Nous rappelons néanmoins que nous nous contentons d'une approche qualitative.

II.1.3 Paramètres et grandeurs du modèle

Une estimation des paramètres valables pour le système réactionnel que nous avons étudié expérimentalement pourrait être réalisée. Cela nécessiterait un travail minutieux d'ajustement des paramètres cinétiques par des méthodes de calorimétrie isotherme (C80, DSC) beaucoup plus fines à cet effet que la calorimétrie adiabatique. La modélisation de la cinétique de réaction peut s'avérer très importante et très utile. Elle présente néanmoins un intérêt limité dans notre cas, car notre objectif se limite à obtenir un modèle qualitatif. Il s'agit d'observer le comportement d'un système gassy.

Li *et al.* [2005] ont réalisé la décomposition en mode isotherme de solutions de HPOC à 80% dans du *aryl hydrocarbure*¹². Ils ont proposé les paramètres cinétiques suivants :

Nous reprenons ces éléments tels quels : $E_a=97200 \text{ J/mole}$ $n = 1$ et $r = 1$

Nous avons choisi les paramètres C et Kmod de façon à avoir un modèle semi quantitativement réaliste : $C=5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ $K_{mod} = 0,05 \text{ kg}_{\text{gaz}}/\text{kg}$

L'équation cinétique que nous utilisons est donc la suivante :

$$\frac{dX}{dt} = 5 \times 10^8 \exp\left(\frac{-97200}{RT}\right)(1 - X)X$$

Pour étudier la sensibilité du modèle cinétique aux paramètres, nous avons calculé la courbe $X = f(t)$ pour une rampe de température imposée de $0,083^\circ\text{C/s}$ soit 5°C/min (Figure 63). Nous obtenons ainsi une réponse qui ressemble à ce que nous aurions obtenu pour un essai en DSC avec la même rampe de température. Les conditions initiales imposées sont :

- Température initiale = 135°C
- Avancement initial = 0,001

Soit $X_{\text{référence}}(t)$ l'avancement calculé avec le jeu des 4 paramètres cinétiques choisis ci-dessus.

Nous faisons ensuite varier chaque paramètre autour de sa valeur de référence en maintenant les trois autres paramètres fixes. Pour chaque valeur du paramètre modifié, nous calculons $X_{\text{1 paramètre modifié}}(t)$ avec ce nouveau jeu de paramètres.

Soit e l'écart entre l'avancement avec les deux jeux de paramètres à un instant t :

$$e(t) = X_{\text{référence}}(t) - X_{\text{1 paramètre modifié}}(t)$$

Nous définissons un écart quadratique moyen E (une sorte de distance moyenne) entre les deux courbes par :

$$E = \sqrt{\frac{1}{n_t} \sum e^2}$$

Avec n_t : nombre de pas de temps

¹² Le système réactionnel étudié par Li *et al.* est différent du nôtre (concentrations différentes, solvant différent...). Il n'est pas impossible que les paramètres cinétiques indiqués ne soient pas retrouvés pour notre système. Encore une fois nous rappelons que le modèle gassy est purement qualitatif.

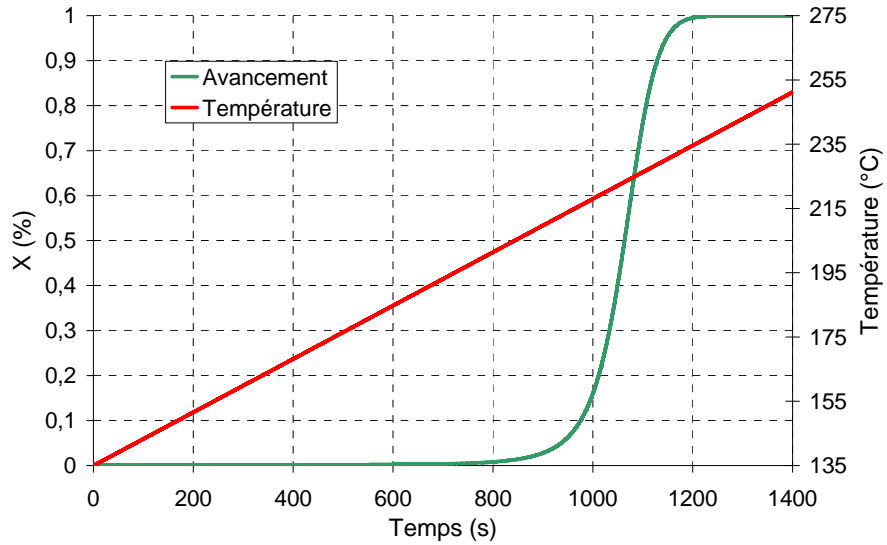


Figure 63 : $X = f(t)$ pour une rampe de température imposée de $0,083^{\circ}\text{C/s}$

La Figure 64 présente la variation de cet écart en fonction d'un écart de plus ou moins 5% sur l'un des quatre paramètres. Dans cette gamme de variation de chaque paramètre, la forme des courbes obtenues montre de manière évidente une sensibilité très importante au paramètre E_a . La sensibilité au paramètre r est moyenne. La sensibilité aux paramètres n et C est faible.

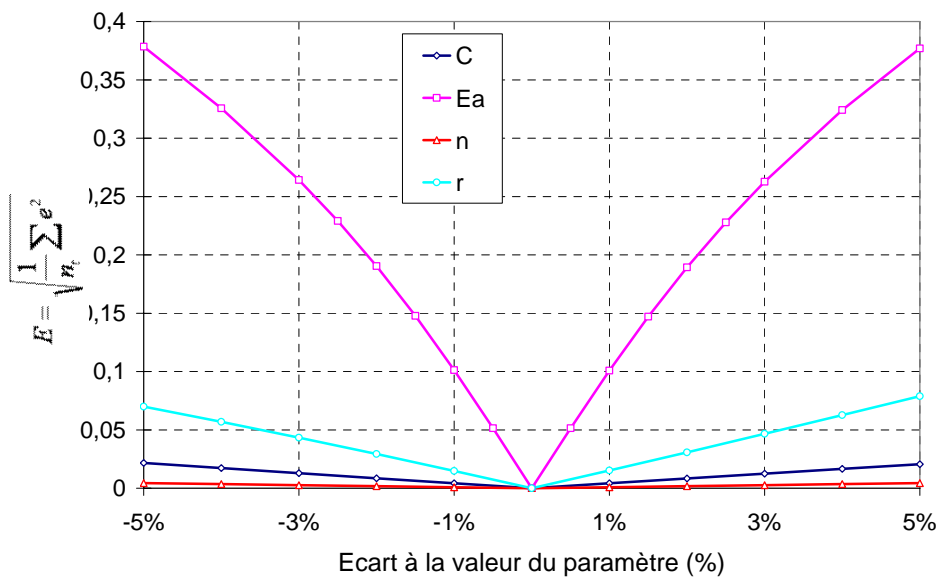


Figure 64 : Sensibilité aux quatre paramètres cinétiques

L'ensemble des paramètres thermochimiques liés aux réactifs et des grandeurs liées au réacteur et au scénario est présenté dans le Tableau 14.

Paramètres	Valeur	Remarque
ΔH_r	548000 J/kg	Mesures en DSC réalisée par l'INERIS (Annexe.II.2)
C_p	2000 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	Mesure à basse température en calorimètre C80 réalisé à l'INERIS (□)
K_{mod}	0,05 kg _{gaz} / kg	
ρ_l	970 kg/m ³	$\rho_{l \text{ solvant}} = 1030 \text{ kg/m}^3$ $\rho_{l \text{ HPOC}} = 941 \text{ kg/m}^3$
M_{wg}	0,044 kg/mol	Masse molaire du CO ₂
V	0,000125 m ³	idem cellule blowdown du VSP2
τ_0	Paramètre variable	Taux de remplissage initial
P_s	4,5 bar	
A/V orifice de respiration	2,5 x 10 ⁻⁵ m ⁻¹	
A/V évent de sécurité	Paramètre variable	0,008 m ⁻¹ ; 0,040 m ⁻¹ ; 0,080 m ⁻¹
$(dT/dt)_{incendie}$	0,0083°C/s (0,5 °C/min)	
C	5 x 10 ⁸ s ⁻¹	Source Li <i>et al.</i> [2005]
E_a	97200 J/mole	
n	1 (0,4 au § II.4.3)	
r	1	

Tableau 14 : Paramètres du modèle

II.2 Détermination des conditions à l'ouverture de l'évent

Nous allons tester le modèle gassy en l'appliquant à un réacteur de volume V similaire au volume d'une cellule du calorimètre VSP2 muni d'un orifice de respiration de $A/V = 2,5 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$. L'évent de sécurité du réacteur est fermé. Le taux de remplissage initial du réacteur est $\tau_0 = 65\%$.

Les conditions initiales choisies sont les suivantes : $T_0 = 135 \text{ °C}$ et $X_0 = 0,001$.

Nous réalisons la simulation jusqu'à la pression d'ouverture de l'évent (P_s)¹³. Cela nous permet de déterminer des conditions à l'ouverture de l'évent : avancement de la réaction (X_{ouv}), température du liquide (T_{ouv}). Cette simulation couvre une période de 3h pendant laquelle les variations sont lentes. La Figure 65 et la Figure 66 montrent qu'à P_s on a : $X_{ouv} = 0,1529$ et $T_{ouv} = 214,7^\circ\text{C}$

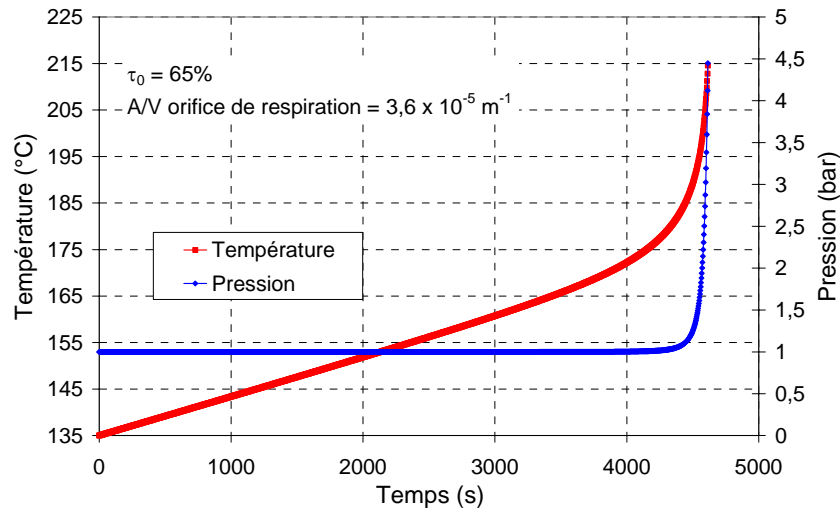


Figure 65 : Simulation réacteur fermé ; orifice de respiration : $A/V = 2,5 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$:
P et $T=f(t)$

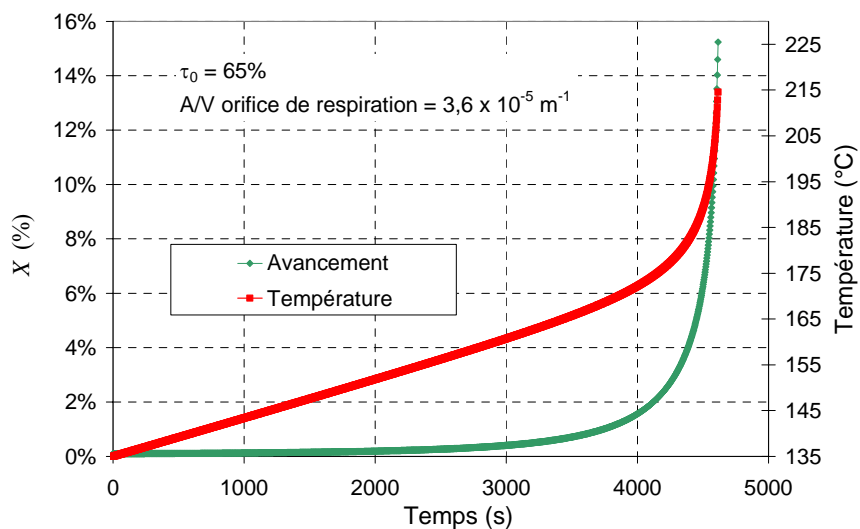


Figure 66 : Simulation réacteur fermée ; orifice de respiration : $A/V = 2,5 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$:
X et $T=f(t)$.

¹³ Cette pression n'est atteinte que quand les capacités d'évacuation de l'orifice de respiration deviennent insuffisantes.

La forme des courbes et les valeurs ci-dessus sont semi-quantitativement réalistes. Les conditions obtenues à l'ouverture de l'évent nous serviront de conditions initiales pour des simulations du blowdown proprement dit, avec un pas de temps beaucoup plus court. Nous supposons ce faisant que les conditions à l'ouverture de l'évent sont indépendantes des paramètres que nous ferons varier (τ_0 , A/V).

II.3 Description d'un essai de référence

Définissons une simulation de référence par les paramètres donnés dans le Tableau 15 (l'ensemble des paramètres du modèle a été donné dans le Tableau 14). L'orifice de respiration étant de dimension très inférieure à l'évent de sécurité, nous négligeons son influence lors de la phase d'évacuation. Nous utilisons les conditions d'ouvertures déterminées en C.II.2.

Paramètres	Valeur
τ_0	65%
A/V	0,04 m ⁻¹
X_{ouv}	0,1529
T_{ouv}	214,7°C
C	5 x 10 ⁸ s ⁻¹
E_a	97200 J/kg
n	1
r	1

Tableau 15 : Conditions expérimentales de l'essai blowdown de référence

La Figure 67 montre les historiques de température, de pression, de $\bar{\alpha}$, de $\bar{\alpha}_{DES}$ et de $\Delta m/m_0$ obtenus pour la simulation de référence. La Figure 68 montre un zoom des historiques de pression, de $\bar{\alpha}$, de $\bar{\alpha}_{DES}$, de $\Delta m/m_0$, de ρ_g et de \dot{m}_g sur la période où se réalise le turnaround (entre 23,5 et 26,5 secondes).

Pour l'ensemble des figures présentées *l'origine des temps correspond à l'ouverture de l'évent de sécurité.*

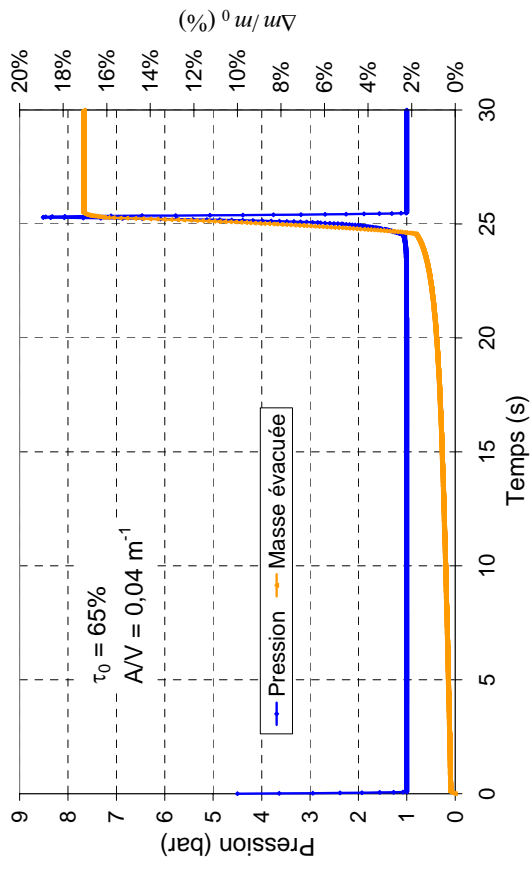
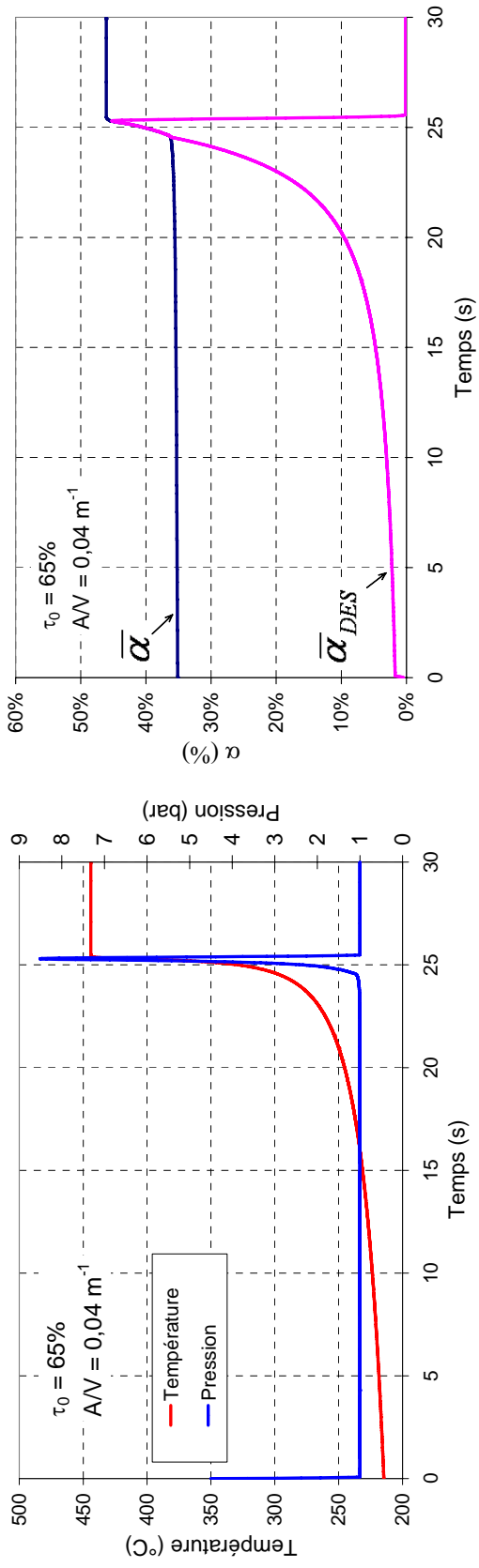


Figure 67 : Simulation de référence : évolution de T, P, $\bar{\alpha}$, $\bar{\alpha}_{DES}$, $\Delta m/m_0$

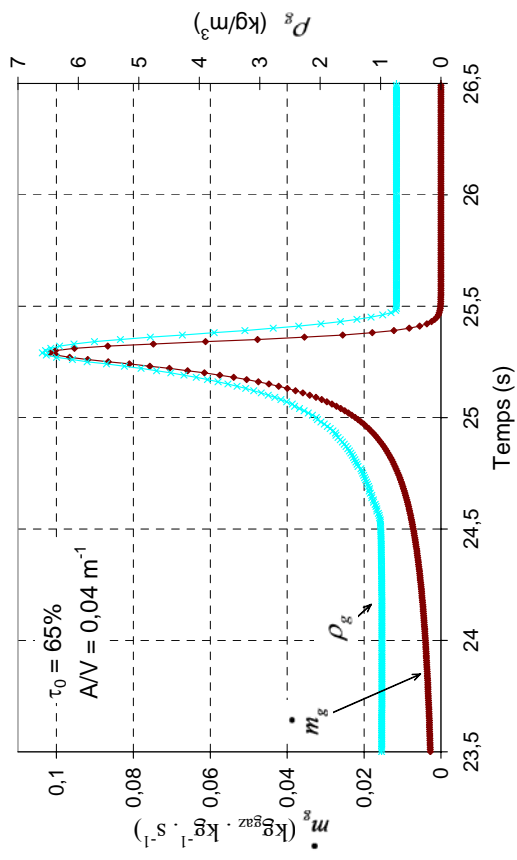
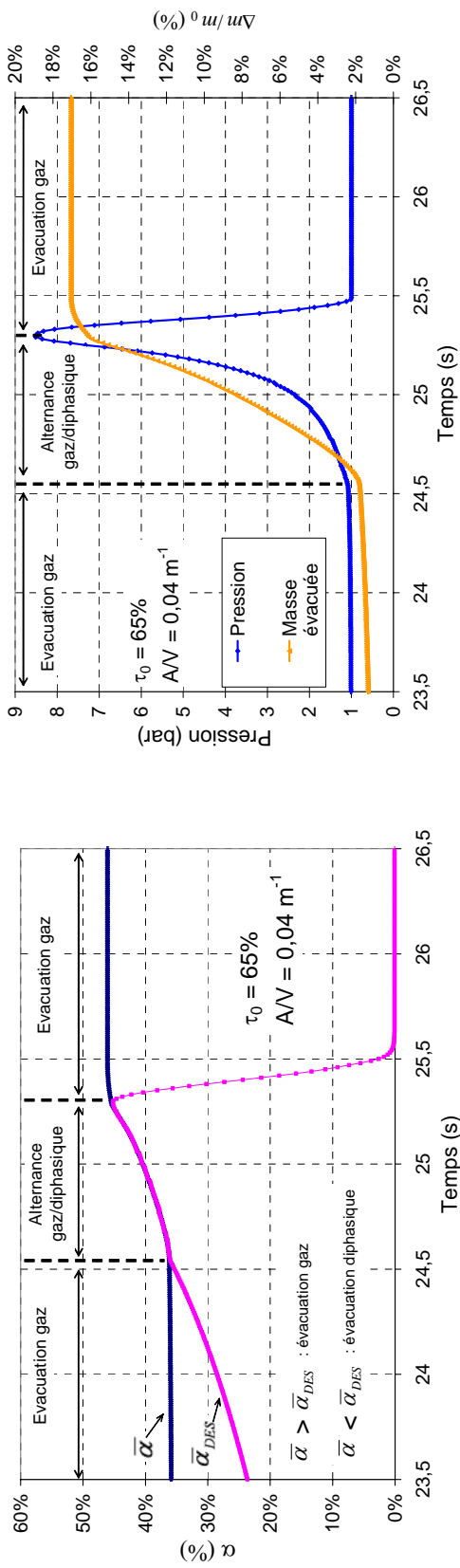


Figure 68 : Simulation de référence : évolution de $\bar{\alpha}$, $\bar{\alpha}_{DES}$, P , $\Delta m/m_0$, ρ_g et m_g

II.3.1 Pression et température dans le réacteur

Dès l'ouverture de l'évent, la pression chute brutalement jusqu'à la pression atmosphérique. Cette chute de pression n'affecte pas l'évolution de la température, ce qui est caractéristique des systèmes gassy. On observe ensuite un second pic de pression qui s'élève jusqu'à 8,5 bar. L'intervalle Δt entre l'ouverture de l'évent et le deuxième pic de pression est de 25 secondes. Le second pic de pression dure environ 1 seconde. Cela nous permet de dire que le modèle est semi quantitativement réaliste.

II.3.2 Masse réactionnelle évacuée

Rappelons que les conditions suivantes déterminent la composition en gaz du mélange réactionnel évacué (C.II.1.2.1) :

- $\bar{\alpha} > \bar{\alpha}_{DES}$: évacuation uniquement gaz
- $\bar{\alpha} < \bar{\alpha}_{DES}$: évacuation diphasique

Le taux de vide moyen nécessaire pour que le désengagement soit complet ($\bar{\alpha}_{DES}$) est une fonction croissante de la vitesse spécifique de production de gaz (\dot{m}_g) et décroissante de la masse volumique du gaz (ρ_g) (équation 54).

II.3.2.1 Evacuation de masse en trois étapes

La Figure 67 et la Figure 68 montrent que l'évacuation de la masse réactionnelle se fait en trois étapes distinctes :

- De l'ouverture de l'évent ($t = 0$ secondes) à un peu avant le deuxième pic ($t = 24,5$ secondes) : $\bar{\alpha}$ est supérieur à $\bar{\alpha}_{DES}$ ce qui correspond à une **évacuation gaz**. L'évent de sécurité est suffisamment grand pour maintenir la pression dans le réacteur à la pression atmosphérique (1 bar).

Dans cette étape, ($\bar{\alpha}_{DES}$) est en constante augmentation. On peut expliquer cette croissance de la façon suivante :

- La température du liquide étant en constante augmentation, la masse volumique du gaz dans le réacteur (ρ_g) diminue, ce qui a tendance à augmenter le volume occupé par les bulles générées dans le liquide et un gonflement de la masse réactionnelle.

- L'augmentation de la température entraîne l'augmentation de la cinétique de réaction et donc de la vitesse spécifique de production de gaz (\dot{m}_g).

$\bar{\alpha}_{DES}$ augmente jusqu'à rejoindre $\bar{\alpha}$. L'évacuation étant exclusivement gazeuse la fraction de masse initiale évacuée à la fin de cette étape est faible ($\Delta m/m_0 = 1,8\%$).

- Entre $t = 24,5$ secondes et le turnaround ($t = 25,3$ secondes) : $\bar{\alpha}$ et $\bar{\alpha}_{DES}$ se rejoignent. C'est pendant cet intervalle qu'a lieu l'évacuation de la plus grande partie de la masse réactionnelle (environ 16%). On remarque le changement de pente de la courbe $\Delta m/m_0 = f(t)$ au début de cette étape (24,55 secondes) : ce n'est plus uniquement le gaz qui sort (passage d'un écoulement gaz à un écoulement diphasique).

L'écoulement redevient gazeux au voisinage du second pic.

Remarque : la masse ne sort que pendant 1s, ce qui est surprenant. Ceci est partiellement dû au choix des paramètres, mais on verra une explication par la suite.

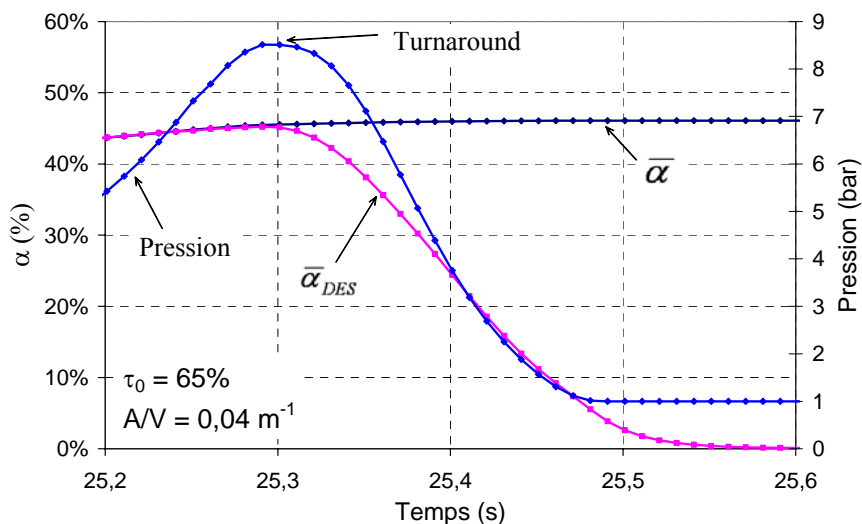


Figure 69 : Simulation de référence : évolution de $\bar{\alpha}$, $\bar{\alpha}_{DES}$ et P au turnaround.

- Du turnaround ($t = 25,3$ secondes) à la fin : l'instant juste après le turnaround la pression diminue, ce qui pourrait avoir tendance à augmenter $\bar{\alpha}_{DES}$. Or celui-ci diminue (Figure 69). La Figure 70 montre que cette chute de $\bar{\alpha}_{DES}$, et donc le retour à un écoulement gaz, est imputable à la chute de \dot{m}_g qui traduit le ralentissement de la réaction dû à l'épuisement des réactifs. $\bar{\alpha}_{DES}$ devenant à nouveau inférieur à $\bar{\alpha}$ à un moment proche du turnaround (25,3 secondes) la dépressurisation du second pic est donc réalisée par une

évacuation gaz (Figure 70). Nous pouvons constater un second changement de pente de la courbe de masse évacuée indiquant le passage de l'évacuation diphasique à l'évacuation gaz (Figure 68). $\bar{\alpha}_{DES}$ chute pour devenir nul vers 25,5 secondes.

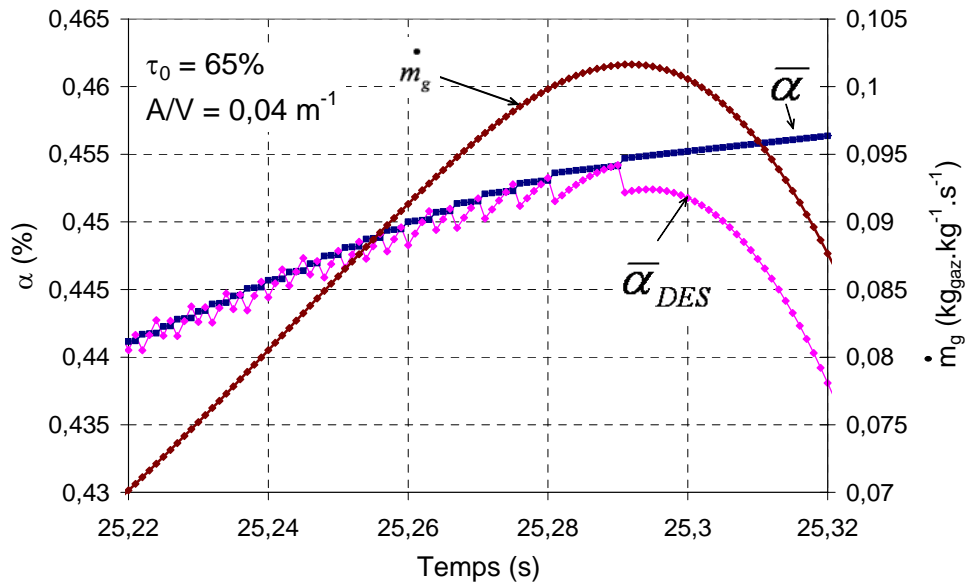


Figure 70 : Simulation de référence : évolution de $\bar{\alpha}$, $\bar{\alpha}_{DES}$ et \dot{m}_g au turnaround

II.3.2.2 Alternance gaz/diphasique

La Figure 71 et la Figure 72 indiquent des battements de $\bar{\alpha}_{DES}$ et de la pression. $\bar{\alpha}_{DES}$ a d'abord tendance à croître au cours du blowdown (Figure 67). Lorsqu'il atteint $\bar{\alpha}$, l'évacuation devient diphasique, ce qui entraîne la diminution du débit volumique évacué (vitesse critique du gaz = $\kappa \times 100$ m/s ; vitesse critique diphasique = $\kappa \times 10$ m/s). Le gaz généré par la réaction est plus difficilement évacué ce qui entraîne une augmentation de pression. Cette augmentation de pression comprime le gaz contenu dans le liquide (augmentation de ρ_g) et le niveau du mélange réactionnel diphasique repasse sous l'ouverture de l'évent. L'écoulement redevient alors gaz et permet à la pression de baisser. Ce phénomène se reproduit périodiquement, créant ainsi une alternance écoulement gaz/écoulement diphasique (Figure 68).

La Figure 71 présente un zoom sur l'évolution de la pression, de $\bar{\alpha}$ et de $\bar{\alpha}_{DES}$ juste après que ces derniers se soient rejoints. Nous constatons qu'une augmentation par paliers de $\bar{\alpha}$, alors que $\bar{\alpha}_{DES}$ et la pression présentent des battements périodiques (évolution en dents de scie).

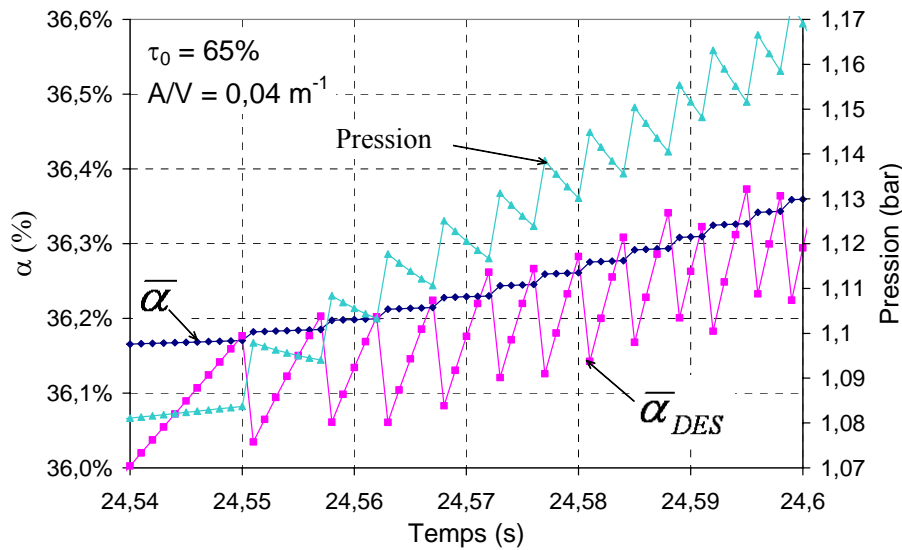


Figure 71 : Simulation de référence : zoom sur l'évolution de $\bar{\alpha}$, $\bar{\alpha}_{DES}$ et P

Nous n'avons pas connaissance que l'existence de ces battements ait été évoquée dans la littérature. Après que le modèle nous les ait fait découvrir, ils nous semblent maintenant assez naturels. Avant le DIERS on considérait une évacuation gazeuse à l'évent. Le DIERS a introduit une évacuation diphasique à l'évent. La réalité serait-elle un battement entre les deux ? Il y a diverses raisons pour lesquelles ce n'est pas certain :

- c'est une modèle de système purement gazogène qui les a mis en évidence. Existeraient-ils dans le cadre d'un modèle hybride ? La réponse est incertaine, même si ces derniers devraient réagir d'une manière qualitativement analogue (et même amplifiée en ce qui concerne la compressibilité apparente du milieu diphasique).
- ce modèle utilise une approche quasi- stationnaire pour tous les sous modèles, et pour le level swell en particulier. Il néglige donc toutes les constantes de temps qui devraient avoir pour effet d'atténuer les changements brusques.
- Ce comportement est observé pour le jeu de paramètres retenu. Il ne se produit pas forcément avec un autre jeu.

Un autre point remarquable est que l'écoulement redevient gaz au voisinage du turnaround. Cela justifierait l'utilisation d'une formule de dimensionnement supposant l'écoulement gaz au turnaround comme l'a proposé Fauske [2000] (A.III.3.3.4 et A.III.4.3). Là encore, les mêmes réserves s'imposent. Nous verrons en particulier qu'il existe des cas où la présence de vapeur fait que l'écoulement est diphasique au turnaround (C.III.1).

II.3.2.3 Conclusion

Le modèle gassy nous dit que, pour les paramètres retenus :

- L'évacuation gaz du début s'explique par des valeurs de \dot{m}_g et ρ_g insuffisantes pour assurer un gonflement du liquide jusqu'à l'événement de sécurité.
- La montée en pression du second pic s'accompagne d'une évacuation de masse réactionnelle par une alternance évacuation gaz / évacuation diphasique.
- Au turnaround et après l'évacuation redevient monophasique gaz. Cela explique un débit massique évacué beaucoup moins important (pas forcément vrai en présence de vapeur).
- La dépressurisation du second pic ne correspond qu'à une évacuation de gaz !

II.3.3 Cinétique de la réaction au turnaround

La Figure 72 montre l'évolution avec le temps de la vitesse spécifique de production de gaz \dot{m}_g et de la vitesse de montée en pression (dP/dt). \dot{m}_g traduit la vitesse de la réaction.

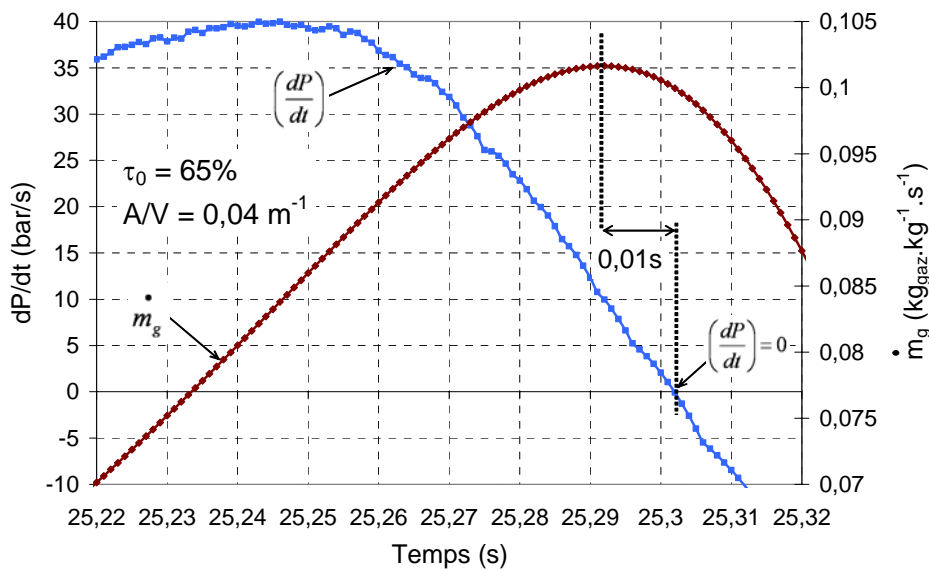


Figure 72 : Essai de référence : $\left(\frac{dP}{dt}\right)$ et $\dot{m}_g = f(t)$ au moment du turnaround

Le turnaround ($dP/dt = 0$) est réalisé un très court instant après le paroxysme de la réaction $\dot{m}_{g \max}$ (0,01 seconde). La vitesse de la réaction est donc en diminution lorsque le turnaround

est atteint. Néanmoins, la valeur de \dot{m}_g au turnaround est encore égale à 98% de $\dot{m}_{g\max}$.

Considérer que $\dot{m}_g = \dot{m}_{g\max}$ au turnaround est une hypothèse du côté de la sécurité et réaliste.

II.4 Sensibilité aux paramètres

Intéressons nous à l'effet de la variation des paramètres τ_0 , A/V et n (C.II.1.3) sur le comportement du système gassy. Nous comparons à chaque fois à la simulation de référence.

II.4.1 Influence du taux de remplissage initial : τ_0

Nous avons simulé l'emballement de la réaction pour trois taux de remplissage initial : 45%, 65% et 95%. Nos essais en blowdown avec la maquette à 0,1 litre ont montré que plus le taux de remplissage est élevé plus la température à l'ouverture de l'évent, et donc l'avancement de la réaction, diminuent (B.II.3.7). Par contre, pour notre simulation, nous faisons l'hypothèse que l'orifice de respiration est réglé de façon à obtenir les mêmes conditions à l'ouverture de l'évent quel que soit le taux de remplissage choisi.

La Figure 73 montre l'influence du taux de remplissage initial sur la composition en gaz du mélange réactionnel évacué. Pour l'essai de référence ($\tau_0 = 65\%$) nous avons obtenu une évacuation en trois étapes : évacuation gaz (pendant 24,5 secondes) – alternance gaz diphasique (pendant 1 seconde) – évacuation gaz (le reste du temps).

Une diminution de τ_0 à 45% entraîne une évacuation uniquement gaz d'un bout à l'autre du blowdown. En effet, l'augmentation de $\bar{\alpha}_{DES}$ à cause de la cinétique de réaction n'est jamais suffisante pour atteindre $\bar{\alpha}$ pendant la durée de l'emballement. Une autre façon de l'exprimer consiste à dire que les grandeurs \dot{m}_g et ρ_g ne font pas monter le niveau du milieu réactionnel jusqu'à l'évent.

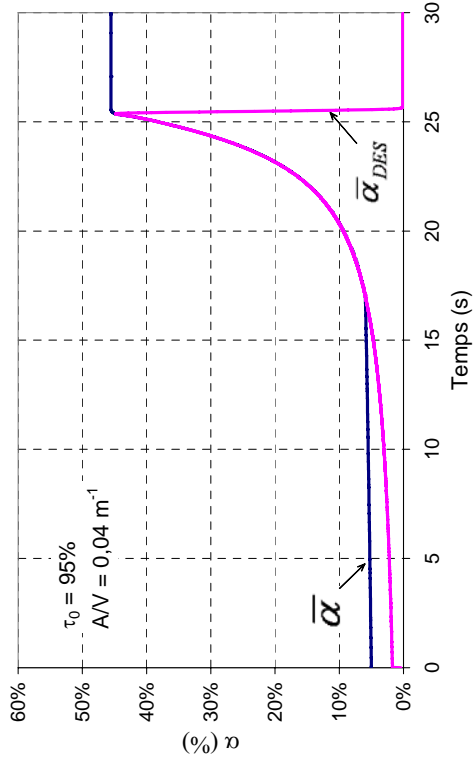
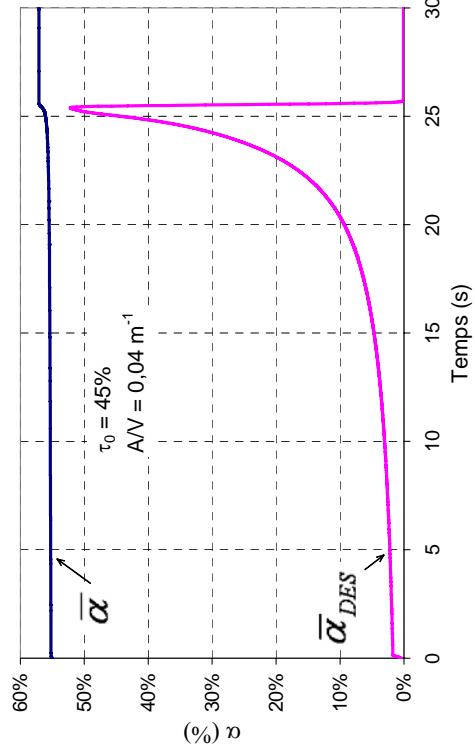
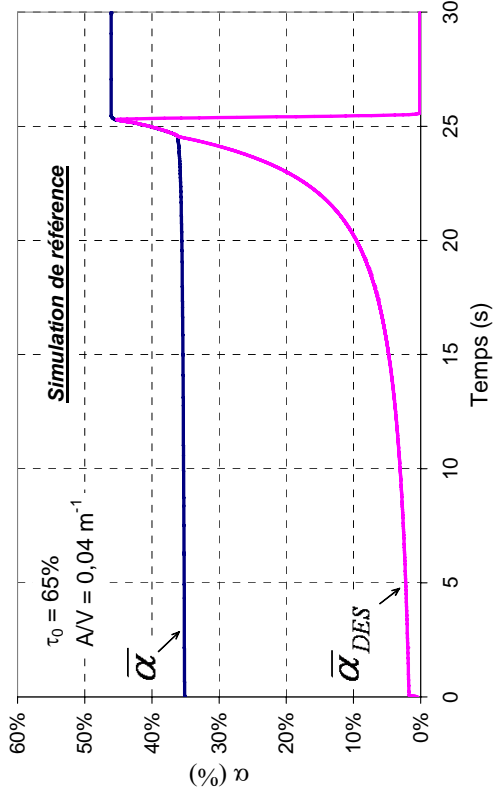


Figure 73 : Système gassy : évolution de $\bar{\alpha}$ et $\bar{\alpha}_{DES}$ pour des taux de remplissage de 45%, 65% et 95% ($A/V=0,04 \text{ m}^{-1}$)

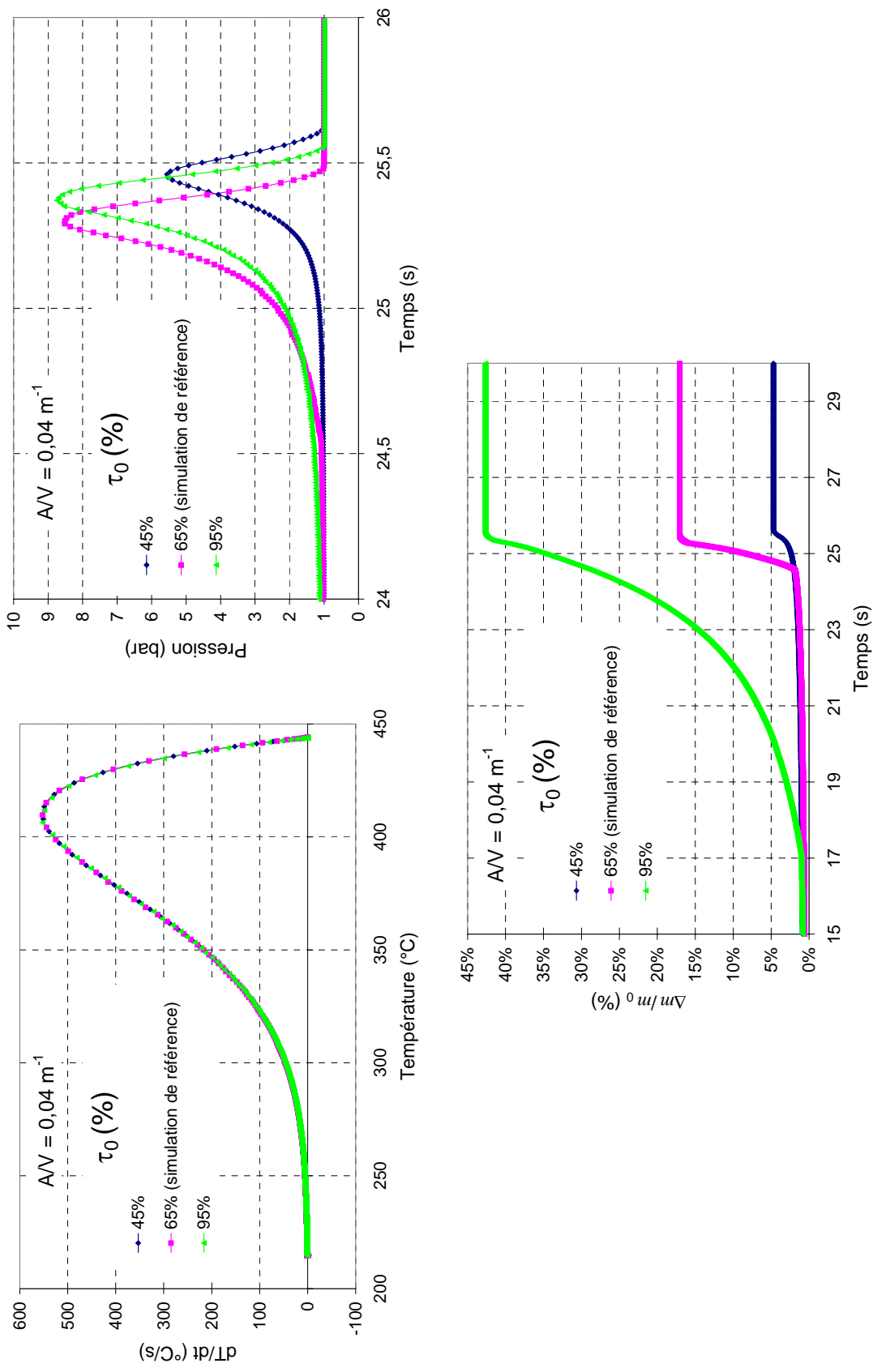


Figure 74 : Système gassy : évolution de dT/dt , dP/dt , P , T et $\Delta m/m_0$ pour des taux de remplissage 45%, 65% et 95% ($AV=0,04 \text{ m}^{-1}$)

La Figure 74 montre que la fraction de la masse initiale évacuée pour ce taux de remplissage initial n'est que de 5% soit environ 3 fois moins que pour l'essai de référence (cette masse ne correspond qu'à du gaz). On peut également y voir que ce taux de remplissage conduit à obtenir le second pic de pression le moins élevé (5,5 bar) : l'évacuation gaz favorise le débit volumique. Une augmentation du taux de remplissage initial à 95% donne un comportement en trois temps comme pour l'essai à 65%. La seule différence par rapport à l'essai de référence se situe dans la durée des étapes. $\bar{\alpha}$ étant faible en début de blowdown (à cause du fort taux de remplissage), $\bar{\alpha}_{DES}$ rejoint plus rapidement $\bar{\alpha}$ ($t = 15$ secondes). En effet une faible valeur de \dot{m}_g suffit pour que le niveau du milieu réactionnel atteigne l'évent. Nous obtenons ainsi une période évacuation gaz plus courte (17 secondes) et une alternance gaz/diphasique plus longue (8,4 secondes). Par contre, comme pour l'essai de référence, l'écoulement redevient gazeux juste après le turnaround.

La Figure 74 montre que la masse réactionnelle évacuée s'élève à 42%, ce qui est 2,5 fois plus important que pour l'essai de référence. On peut y voir également que la pression maximale atteinte (P_{max}) est approximativement la même pour les essais à $\tau_0 = 65\%$ et $\tau_0 = 95\%$ (8,5 bar). On voit ici l'effet de la masse réactionnelle évacuée sur P_{max} .

La Figure 74 montre également que les courbes $dT/dt=f(T)$ sont superposables, ce qui indique que la cinétique de réaction n'est pas sensible au taux de remplissage initial (cela est normal pour un système gassy).

Cette étude a montré que :

- un faible taux de remplissage conduit à une évacuation gaz,
- plus τ_0 augmente plus la période d'alternance gaz/diphasique commence tôt et dure longtemps (évacuation de la masse réactionnelle commence tôt et la masse totale évacuée est importante),
- la masse réactionnelle évacuée a un effet non négligeable sur P_{max} .

II.4.2 Influence de l'ouverture de l'évent (A/V)

Nous avons réalisé trois simulations avec trois valeurs de A/V : 0,008, 0,04 et 0,08 m⁻¹.

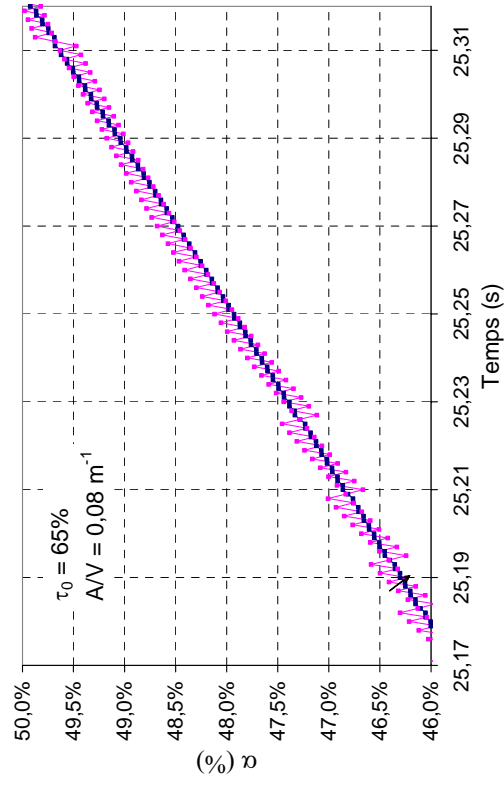
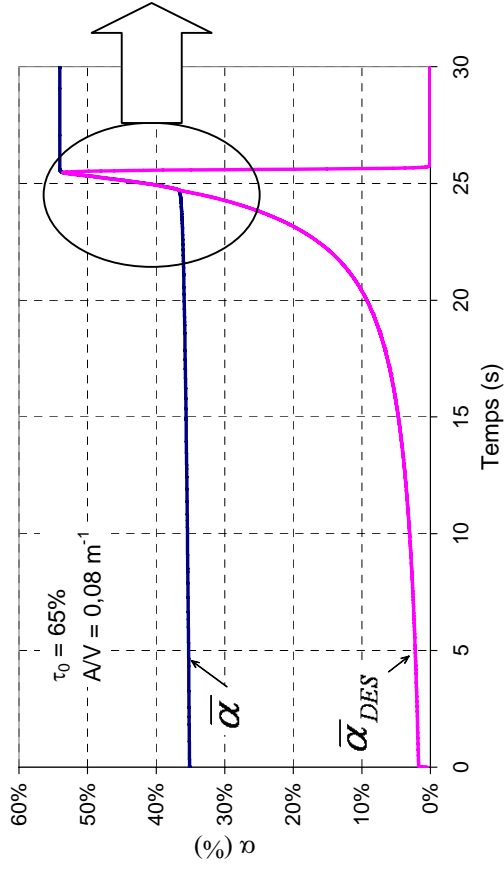
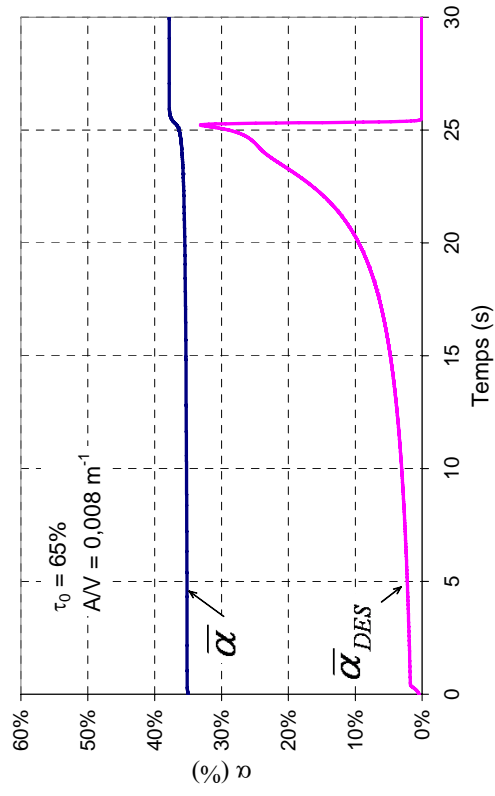
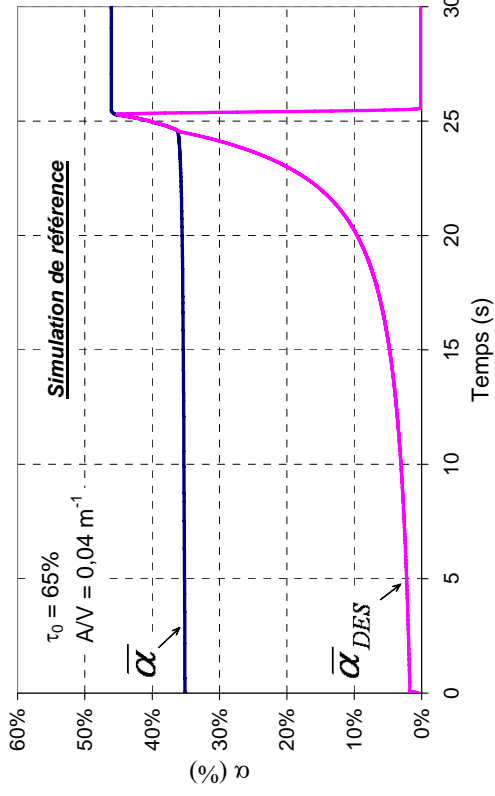


Figure 75 : Système gassy : évolution de $\bar{\alpha}$ et $\bar{\alpha}_{DES}$ pour des AV de 0,008, 0,04 et 0,08 m^{-1} ($\tau_0=65\%$)

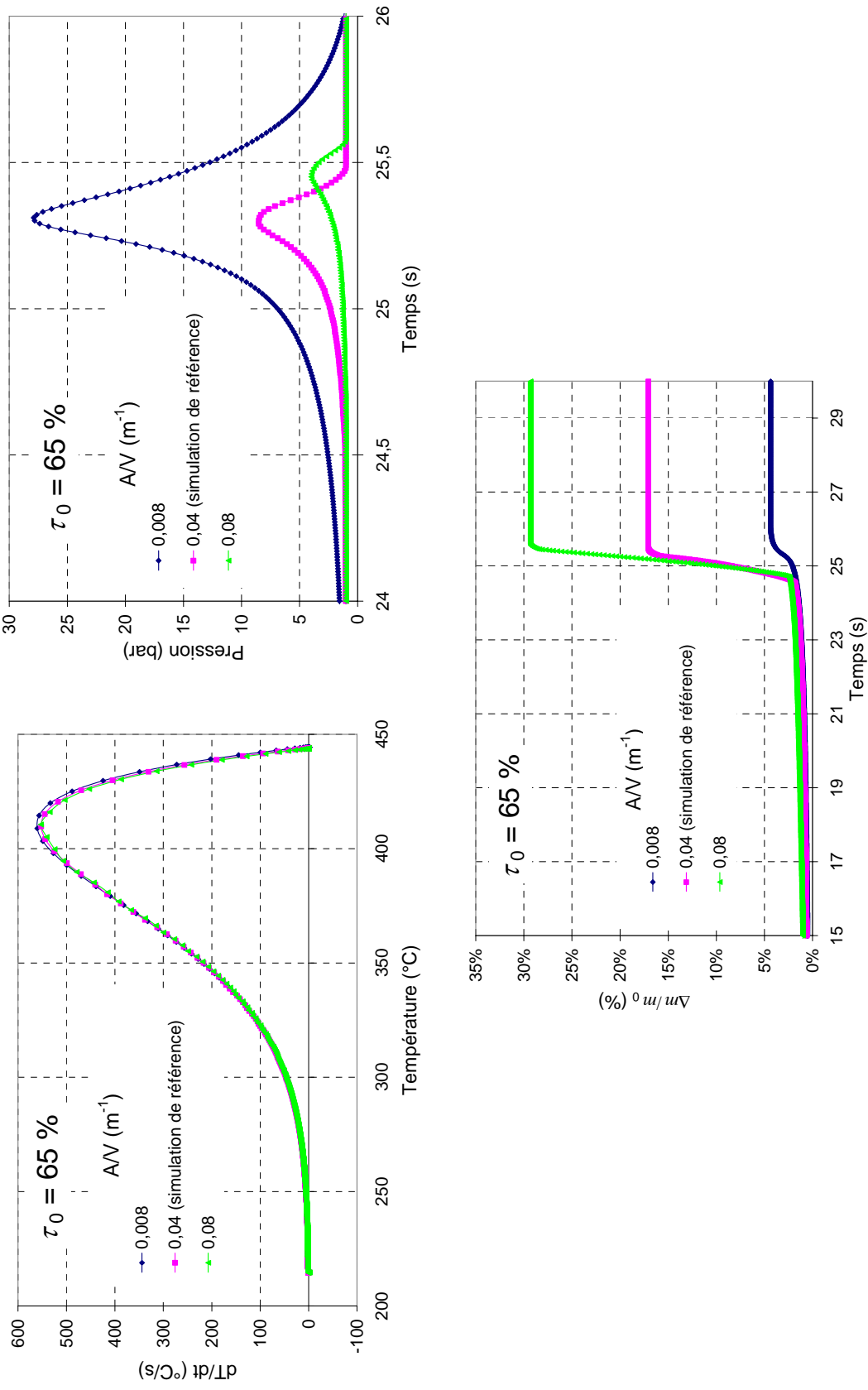


Figure 76 : Système gassy : évolution de dT/dt , P , T et $\Delta m/m_0$ pour des A/V de 0,008, 0,04 et 0,08 m^{-1} ($\tau_0=65\%$)

La diminution de A/V à $0,008 \text{ m}^{-1}$ provoque une diminution du débit évacué. La pression augmente donc bien plus tôt et bien plus vite (Figure 76). Les bulles de gaz sont ainsi plus comprimées. La Figure 75 montre que $\bar{\alpha}_{DES}$ n'atteint jamais $\bar{\alpha}$: le niveau du liquide est donc maintenu au dessous de l'évent. L'évacuation est uniquement gaz pendant la durée du blowdown. La Figure 76 montre également que la pression atteinte dans le réacteur est très élevée (27,5 bar : 3 fois plus élevée que pour l'essai de référence). La fraction de masse initiale évacuée à la fin du blowdown est d'environ 5% (uniquement du gaz).

Une augmentation de A/V à $0,08 \text{ m}^{-1}$ donne un comportement en trois temps comme pour l'essai à 65%. La Figure 75 présente un zoom de l'évolution de $\bar{\alpha}$ et de $\bar{\alpha}_{DES}$ pendant l'étape d'alternance gaz/diphase. Nous pouvons constater que pour cette valeur de A/V , $\bar{\alpha}_{DES}$ se retrouve plus fréquemment supérieur à $\bar{\alpha}$: l'évacuation diphasique est plus fréquente. De ce fait le débit moyen évacué est plus important. Il en résulte que la fraction de masse réactionnelle évacuée au turnaround avec cette valeur de A/V (29%) est plus importante que pour la simulation de référence (16%) (Figure 76) et que la durée de l'étape d'alternance (0,760 seconde) est plus courte que celle de la simulation de référence (1 seconde). Le débit redevient gazeux au turnaround.

La Figure 76 montre que les courbes $dT/dt=f(T)$ sont superposables, ce qui là encore est prévisible pour un système gassy.

Le modèle montre que :

- Plus A/V diminue plus P_{\max} augmente
- Une faible valeur de A/V conduit à une évacuation gaz
- Une forte valeur de A/V favorise l'écoulement diphasique par rapport à l'écoulement gaz pendant la période d'alternance gaz/diphase. Le débit massique et la masse évacuée augmentent donc tout en raccourcissant cette période.

II.4.3 Influence de la violence de la réaction

Nous avons étudié l'influence du paramètre cinétique n . Rappelons que l'équation cinétique est de type autocatalytique :

$$\frac{dX}{dt} = C \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1-X)^n X^m .$$

Nous avons vu que l'avancement X n'est pas sensible au paramètre n lorsque celui-ci subit une variation de 5% (II.1.3). Une diminution plus importante du paramètre n peut avoir une influence non négligeable sur la valeur de dX/dt pour les valeurs de T et de X élevées¹⁴. C'est ce que nous avons voulu tester.

Ici encore, pour permettre une comparaison avec l'essai de référence, nous avons pris les mêmes conditions de température et d'avancement à l'ouverture de l'évent.

La Figure 77 montre que la diminution du paramètre n à 0,4 (soit une diminution de 60%) entraîne une augmentation de la vitesse maximale de réaction et donc de la vitesse spécifique de production de gaz (d'un facteur 4 environ).

Le fait que la réaction produit du gaz à une vitesse beaucoup plus élevée a des conséquences sur le niveau du liquide dans le réacteur (et donc sur la valeur de $\bar{\alpha}_{DES}$). L'évacuation se fait ici en quatre étapes : évacuation gaz – alternance gaz/diphase – **évacuation diphasique** – évacuation gaz.

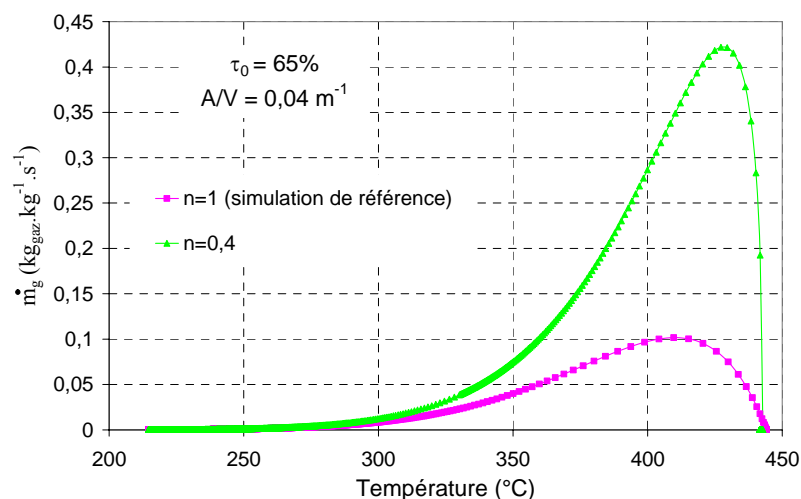


Figure 77 Système gassy : évolution de $\dot{m}_g = f(T)$ pour $n = 1$ $n = 0,4$
($\tau_0=65\%$ et $A/V=0,08 \text{ m}^{-1}$)

¹⁴ n joue aussi sur le moment auquel a lieu le $(dX/dt)_{\max}$. Pour $n = r$, $(dX/dt)_{\max}$ a lieu à $X = 0,5$. Pour $n < r$, $(dX/dt)_{\max}$ a lieu à $X > 0,5$, ce qui entraîne un arrêt plus brutal de la réaction. Faire varier le paramètre C n'aurait pas eu cet effet là.

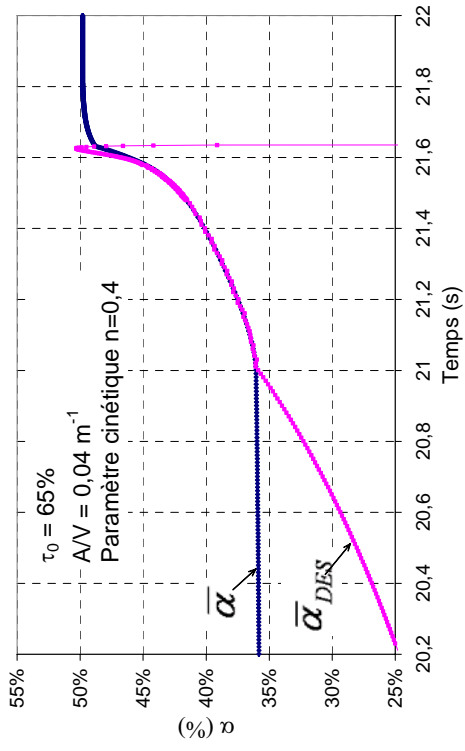
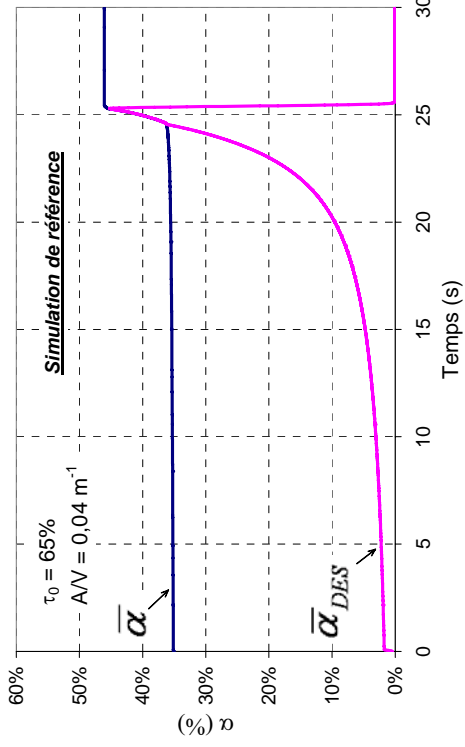


Figure 78 : Système gassy : évolution de $\bar{\alpha}$ et $\bar{\alpha}_{DES}$ pour $n = 1$ $n = 0,4$ ($\tau_0=65\%$ et $A/V=0,08 \text{ m}^{-1}$)

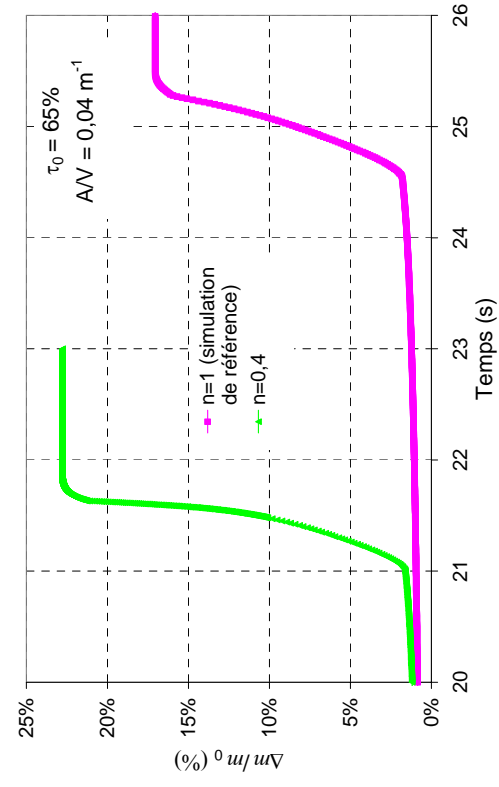
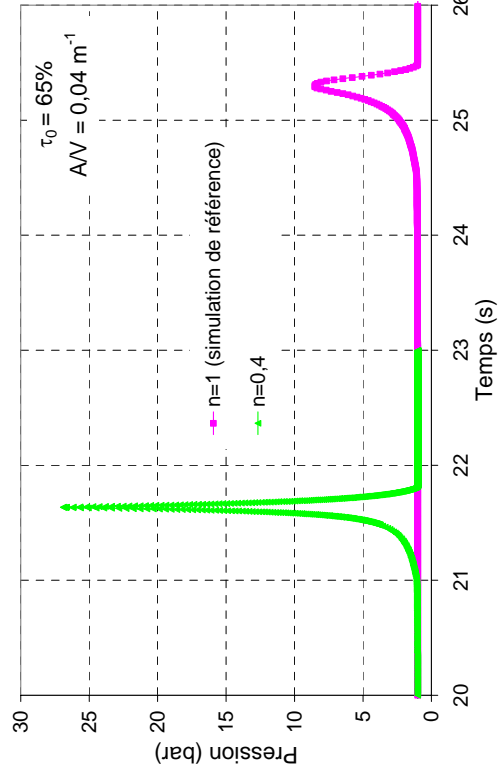


Figure 79 : Système gassy : évolution de dT/dt , dP/dt , P , T et $\Delta m/m_0$ pour $n = 1$ $n = 0,4$ ($\tau_0=65\%$ et $A/V=0,08 \text{ m}^{-1}$)

La Figure 78 montre que, en comparaison avec la simulation de référence, $\bar{\alpha}_{DES}$ atteint $\bar{\alpha}$ plus tôt ($t = 21$ secondes au lieu de $t = 24$ secondes). L'étape d'alternance gaz/diphasique dure moins longtemps (0,57 seconde au lieu de 1 seconde). Mais surtout l'élément nouveau est qu'à $t = 21,57$ secondes $\bar{\alpha}_{DES}$ parvient à franchir la limite que constitue $\bar{\alpha}$. L'évacuation devient purement diphasique même si ce n'est que pour un très court instant (0,06 seconde). Il existe probablement des jeux de paramètres pour lesquels cette période durerait plus longtemps et l'écoulement irait franchement du côté diphasique.

Globalement lorsque la vitesse de réaction est plus élevée, le level swell est plus important, et l'on peut atteindre une évacuation purement diphasique. Dans ces conditions le débit et la masse évacuée sont plus importants que lorsqu'il y a alternance gaz/diphasique. De ce fait, un retour à un écoulement gaz intervient plus vite.

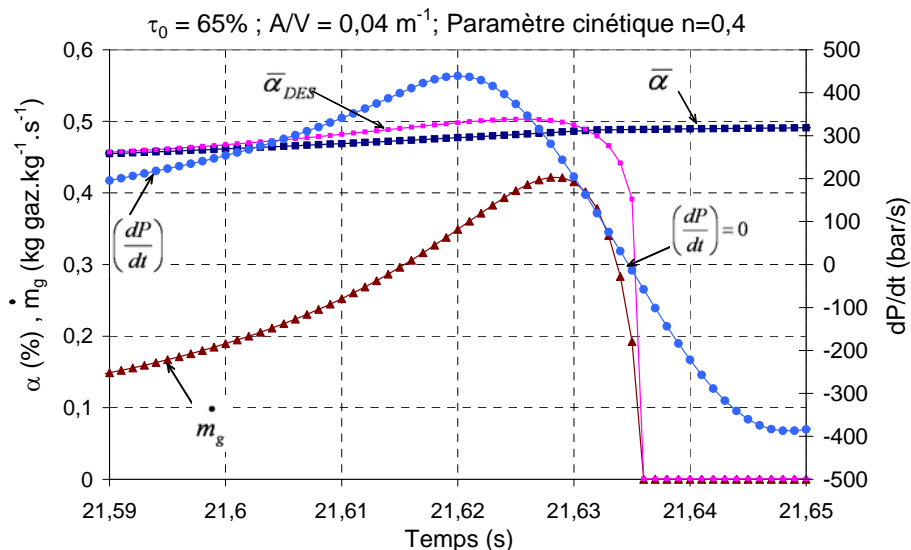


Figure 80 : évolution de $\bar{\alpha}$ et $\bar{\alpha}_{DES}$, \dot{m}_g et dP/dt pour $n = 0,4$ ($\tau_0=65\%$ et $A/V=0,08 \text{ m}^{-1}$)

La Figure 79 montre que la $\Delta m/m_0$ au turnaround (21%) et P_{\max} sont plus importants que pour la simulation de référence. L'augmentation de la pression et l'évacuation de la masse réactionnelle sont également plus précoces. Enfin la Figure 80 montre que :

- \dot{m}_g chute plus brutalement que pour la simulation de référence (Figure 68) : plus la réaction est rapide plus vite elle épuise les réactifs (c'est aussi un caractère spécifique au paramètre n)¹⁴.

- La chute de \dot{m}_g provoque celle de $\bar{\alpha}_{DES}$ et le passage d'un écoulement diphasique à un écoulement gaz.

Au turnaround, l'évacuation est gaz et \dot{m}_g a déjà chuté de plus de 50% de sa valeur maximale.

En résumé la diminution de n est une façon d'augmenter la violence de la réaction :

- Elle provoque l'augmentation de P_{max}
- Elle permet l'instauration d'une véritable évacuation diphasique après la période d'alternance gaz/diphasique.
- Le retour à une évacuation gaz se fait encore une fois au moment du turnaround
- Elle provoque une chute importante de \dot{m}_g (50% de sa valeur maximale)

II.5 Influence du Terme WPv_i sur l'évolution en température

Le modèle gassy permet de vérifier si le terme WPv_i dans le bilan thermique (§ C.II.1.1.1) a une influence sur l'évolution de température. Pour cela, nous avons simulé la montée en température du mélange réactionnel dans un réacteur fermé (montée en température due à la réaction chimique) et dans un réacteur en blowdown avec les deux situations extrêmes suivantes :

- Evacuation diphasique avec l'hypothèse du réacteur homogène : $\alpha_i = \frac{V - m/\rho_l}{V}$
- Evacuation gaz : $\alpha_i = 1$

La Figure 81 montre que le terme WPv_i n'a pas beaucoup d'influence sur les vitesses de montée en température. Les températures maximales atteintes dans le cas d'une évacuation gaz et d'une évacuation homogène sont égales. Elles sont très légèrement inférieures à celle atteinte avec le réacteur fermé (écart de 2,5°C).

On peut néanmoins remarquer un décrochage de dT/dt à l'ouverture de l'évent dans le cas d'une évacuation gaz (à $T=215^\circ\text{C}$). La Figure 82 montre effectivement que l'énergie évacuée est suffisante pour causer une légère diminution de la température juste après l'ouverture de l'évent.

Globalement nous pensons toutefois que ce terme pourrait raisonnablement être négligé dans la plupart des cas.

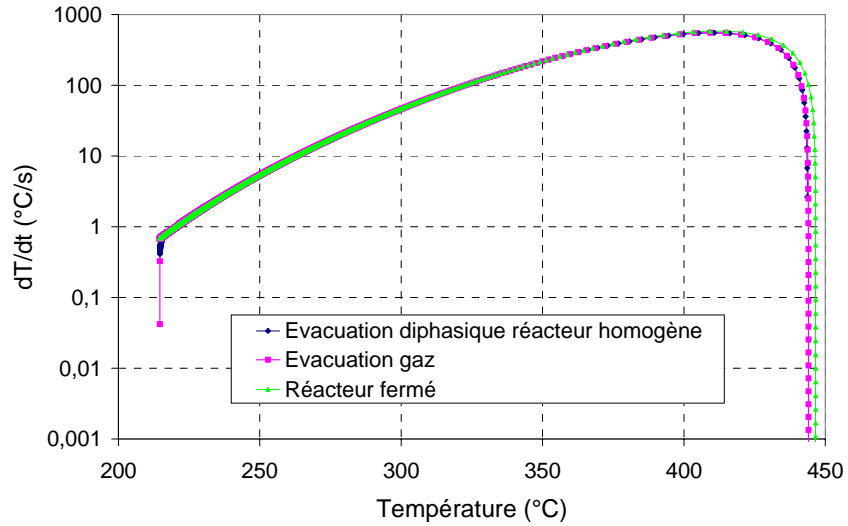


Figure 81 : Comparaison $dT/dt=f(T)$: réacteur fermé, réacteur en évacuation gaz et réacteur homogène

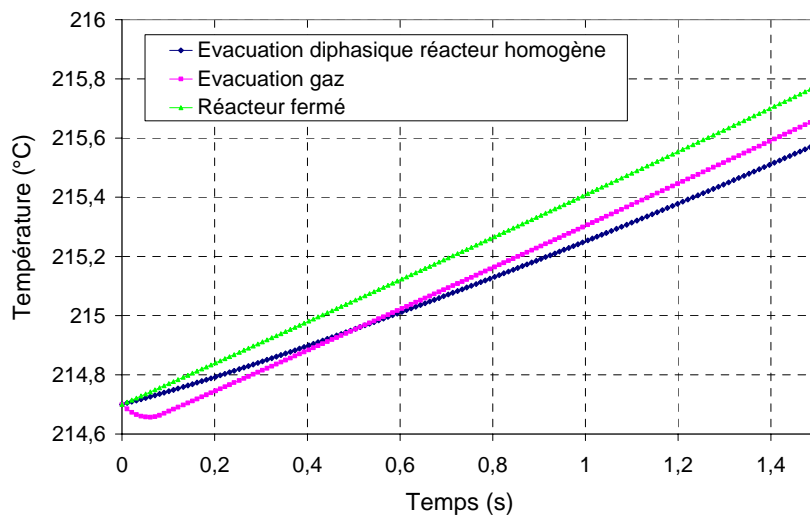


Figure 82 : Comparaison $T=f(t)$ à l'ouverture de l'évent : réacteur fermé, réacteur en évacuation gaz et réacteur homogène

II.6 Conclusion à propos du modèle gassy

La simulation d'un système gassy nous a permis de comprendre que :

- l'augmentation de température entraîne une augmentation de \dot{m}_g et une diminution de ρ_g , ce qui fait gonfler le volume de mélange réactionnel dans le réacteur. L'augmentation de pression comprime les bulles de gaz d'où une augmentation de ρ_g , ce qui a tendance à

diminuer le niveau de liquide dans le réacteur. La coexistence des phénomènes précédents est à l'origine d'une évacuation en trois ou quatre étapes : évacuation gaz – alternance gaz/diphasique – évacuation purement diphasique (si \dot{m}_g atteint des valeurs élevées) - évacuation gaz. Le phénomène d'alternance gaz/diphasique est nouveau.

- de faibles valeurs de taux de remplissage initial et de A/V conduisent à une évacuation gaz. De fortes valeurs de taux de remplissage initial, de A/V et une réaction plus violente (n plus faible) favorisent l'évacuation diphasique
- la masse réactionnelle évacuée et la violence de la réaction ont un effet non négligeable sur P_{\max} ,
- au turnaround l'évacuation devient monophasique gaz quels que soient les paramètres utilisés. La dépressurisation du second pic ne correspond qu'à une évacuation de gaz.
- selon la violence de la réaction au turnaround la vitesse de production de gaz \dot{m}_g n'est pas forcément maximale.

Ces enseignements ne sont valables que pour un système purement gassy avec des jeux particuliers de paramètres.

III. Confrontation modèle / expériences avec HPOC

Notre modèle gassy nous a permis d'avoir une vue d'ensemble des comportements que l'on peut attendre d'un système purement gassy. Utilisons cette analyse pour voir ce qui, dans le comportement du système HPOC dans notre maquette à 0,1 litre, peut s'expliquer par son caractère non tempéré, proche du pur gassy. Voyons également les écarts nécessairement imputables à la présence de vapeur.

III.1 Analyse qualitative des essais avec la maquette à 0,1 litre

Nous pouvons comparer ce que nous a enseigné le modèle gassy à ce que nous avons observé avec la maquette à 0,1 litre (donc avec un système hybride). Nous rappelons que trois types de comportement ont été distingués (B.II.3.5.2) :

- **Type I** : évacuation de masse réactionnelle dès l'ouverture de la ligne d'évent jusqu'au second pic et au-delà.
- **Type II** : évacuation de masse réactionnelle avant et après le second pic + palier (évacuation gaz ?) au turnaround.
- **Type III** : évacuation gaz entre les deux pics de pression + évacuation de masse réactionnelle lors de la dépressurisation du second pic.

Les éléments suivants sont importants :

- Le plateau sur la courbe de masse évacuée (caractéristique du type II) est obtenu lorsque **le second pic de pression est élevé**.
- Pour les trois types de comportements observés, de **la masse réactionnelle est évacuée lors de la dépressurisation qui suit le second pic**.

Prenons le cas de l'essai D ($A/V = 0,905 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$; $\tau_0 = 65\%$) qui donne lieu à un deuxième pic de pression très élevé. Cet essai est de type II. La Figure 83 montre les historiques en pression et fraction de masse initiale évacuée. Nous pouvons essayer d'apporter une explication aux phénomènes observés :

- *Dépressurisation qui suit l'ouverture de l'évent (phase A)* : à l'ouverture de l'évent la faible vitesse de réaction et la pression dans la cellule (qui comprime les bulles générées) maintiennent le niveau du liquide en dessous de l'évent : l'évacuation est gaz. En effet la

masse liquide évacuée est nulle pendant cette dépressurisation, qui dure environ 5 secondes.

- *Avant le second pic, à basse pression (phase B)* : l'évacuation de la masse réactionnelle commence lorsque la pression dans le cellule passe en dessous de 2 bar. Le gonflement du liquide dans le réacteur est dû à la production de bulles de gaz (coté gassy : \dot{m}_g est en constante augmentation) et de vapeur (la basse pression permet une éventuelle ébullition, aussi minime soit elle). Nous ne pouvons pas dire s'il s'agit d'une évacuation diphasique ou d'une alternance gaz/diphasique (cette dernière n'est pas spécifique des systèmes gassy).

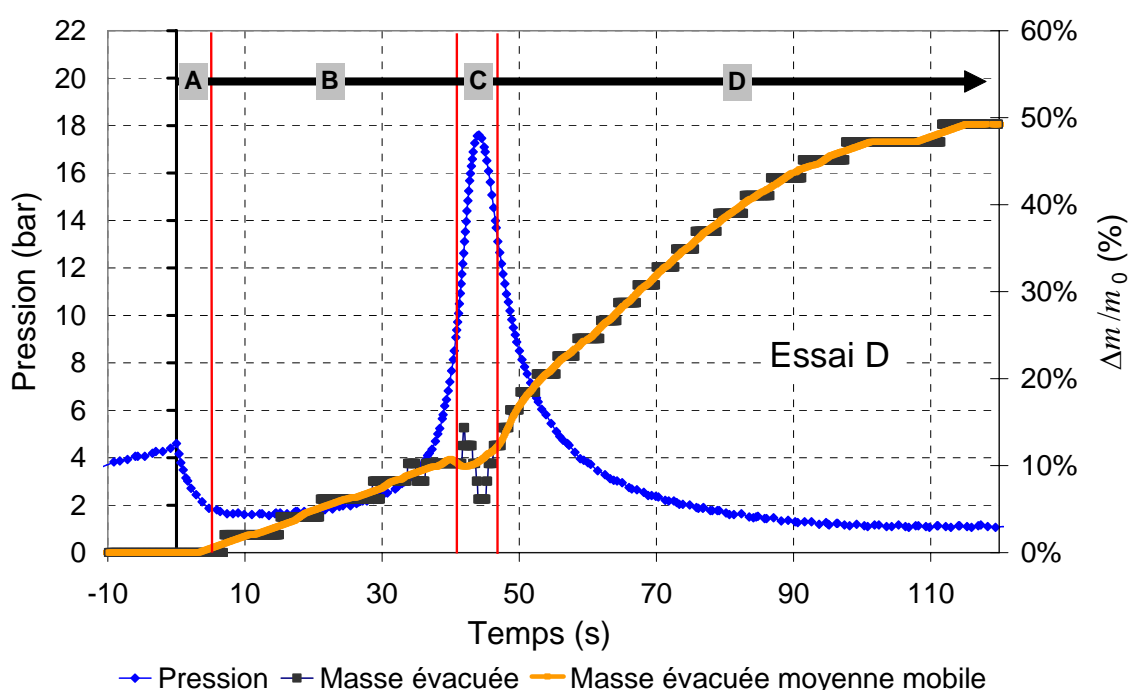


Figure 83 : Etapes du blowdown pour un système hybride (essai D)

- *Au voisinage du turnaround (phase C)* : En dépit de l'augmentation de \dot{m}_g , l'augmentation de la pression comprime le gaz et la vapeur et défavorise l'ébullition. Cela conduit à une évacuation monophasique qui se traduit par un palier sur la courbe de masse évacuée. Le modèle gassy ne prévoyait l'évacuation gaz qu'au turnaround au ralentissement de la réaction (chute de \dot{m}_g). Ici nous devons plutôt supposer que la montée en pression est plus efficace pour comprimer le milieu diphasique (avec une éventuelle condensation) que la réaction pour générer du gaz et le faire gonfler.

- *Après le turnaround et la fin du second pic (phase D) :* Le modèle gassy ne permet pas d'expliquer l'évacuation diphasique observée lors de la dépressurisation du second pic pour nos essais blowdown. C'est donc la présence de vapeur qui doit être invoquée : la température du mélange réactionnel étant élevée, la dépressurisation provoque un écart à l'équilibre liquide vapeur, ce qui entraîne l'ébullition du mélange et ainsi évacuation diphasique. L'évacuation diphasique lors de la dépressurisation du second pic serait due essentiellement au phénomène d'ébullition.

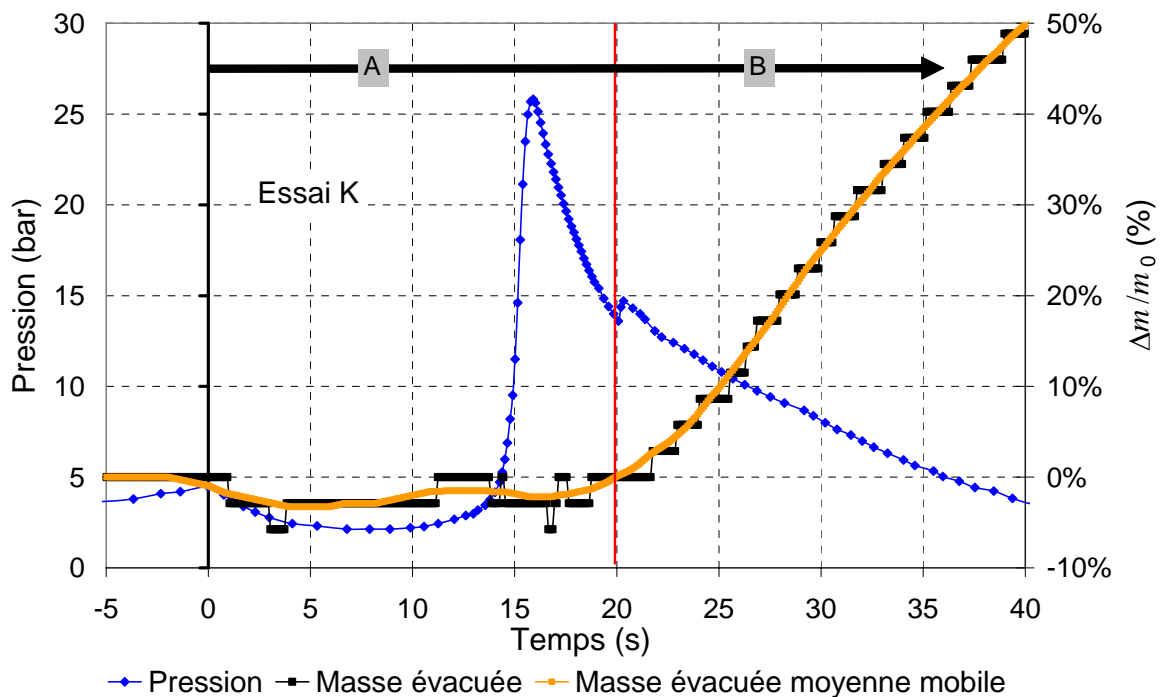


Figure 84 : Etapes du blowdown pour un système hybride (essai K)

Notre simulation a montré que diminuer A/V peut empêcher le milieu réactionnel d'atteindre l'évent et maintenir une évacuation gaz jusqu'après le turnaround (C.II.4.2). C'est ce que nous avons observé avec l'essai K classé type I réalisé avec un petit A/V . La Figure 84 montre l'évolution de la pression et de la fraction de masse initiale évacuée pour cet essai :

- *Entre l'ouverture de l'évent et la dépressurisation du second pic (phase A) :* comme pour notre simulation gassy, la petite aire d'évent entraîne la diminution de la capacité d'évacuation. On constate que la pression minimale entre les deux pics est de 2,14 bar. Cette pression doit limiter les phénomènes d'ébullition et comprimer le gaz et la vapeur : le niveau du liquide n'atteint pas l'évent et l'évacuation est donc gaz entre les deux pics. La petite aire d'évent entraîne également une très forte augmentation de la pression. Les

hautes pressions atteintes maintiennent le niveau du liquide au dessous de l'évent même lorsque la vitesse de réaction est maximale : l'évacuation reste gaz au turnaround.

- *Lors de la dépressurisation du second pic (phase B)* : Juste après le turnaround la pression est particulièrement élevée. En dépit des quantités d'espèces vaporisables présentes l'ébullition est trop faible au turnaround pour que l'évacuation redevienne immédiatement diphasique. L'évacuation reste donc gaz pendant les 4 secondes qui suivent le turnaround. La masse réactionnelle ne commence à être évacuée que quand la pression est assez basse (13,6 bar) pour que l'ébullition entraîne une évacuation diphasique. Le passage à l'écoulement diphasique provoque un accident sur la courbe de masse évacuée. L'évacuation diphasique lors de la dépressurisation du second pic ne serait due qu'à l'ébullition du liquide (la vitesse de réaction étant faible ou nulle, le gonflement du liquide n'est pas dû au gaz).

III.2 Influence de la vapeur sur la cinétique

Nous avons montré en C.I.3.2 que notre système produisait de la vapeur, mais pas en quantité suffisante pour que le système soit tempéré.

Nos essais en blowdown avec la maquette à 0,1 litre ont montré que les courbes $dT/dt = f(T)$ obtenues sont fonction de A/V pour un taux de remplissage initial donné. Ces courbes se superposent jusqu'à l'ouverture de l'évent puis se séparent (Figure 47 et Figure 48). Les écarts en $(dT/dt)_{\max}$ observés sont considérables par simple changement de A/V (de 12°C/s pour un $A/V = 0,00110 \text{ m}^{-1}$ (essai B) à $2,1^\circ\text{C/s}$ pour un $A/V = 0,00201 \text{ m}^{-1}$ (essai C)). Or pour un système purement gassy (nos simulations) elles restent superposées (C.II.4.2, Figure 76).

L'observation plus approfondie de deux essais ayant approximativement la même valeur de ϕ sur un intervalle de temps donné (Essais B et C, I.3.2.1) nous a mené à conclure que cette évolution différente de $dT/dt = f(T)$ n'est dûe qu'à l'effet de la présence de vapeur (Figure 59).

La cinétique de la réaction est une fonction de la température. Pour un système hybride, la vitesse de montée en température et les températures atteintes sont atténuées par les phénomènes de vaporisation et d'ébullition qui ont lieu dans la phase liquide. Cela peut se voir dans le bilan thermique proposé par Leung [1992] pour les systèmes hybrides (A.III.) :

$$mC_p \frac{dT}{dt} = m\dot{q} - Wv_i \frac{h_{vl}}{v_{vl}}$$

III.3 Conclusion sur la compréhension du blowdown

Nous avons mis en évidence quelques points communs entre notre modèle purement gassy et nos essais avec la maquette à 0,1 litre :

- la forme typique de la courbe $P = f(t)$,
- l'écoulement gaz à l'ouverture de l'évent (observé pour certains essais),
- l'évacuation de masse entre les deux pics de pression (nous ne pouvons pas dire s'il s'agit d'une évacuation purement diphasique ou d'une alternance gaz/diphasique),
- l'arrêt de l'évacuation de masse au turnaround (quand P_{\max} est élevé).

L'étude de sensibilité que nous avons réalisée avec la maquette et avec le modèle gassy mène aux mêmes observations :

- une diminution de A/V provoque une augmentation de P_{\max} et peut conduire à un écoulement gazeux entre les deux pics de pression. Une augmentation de A/V provoque une augmentation de la masse évacuée.
- une diminution de τ_0 peut conduire à une évacuation gaz. Une augmentation de τ_0 entraîne une augmentation de la masse évacuée. Cette masse évacuée a un effet non négligeable sur P_{\max} .

Les éléments suivant diffèrent entre notre modèle et nos essais :

- dT/dt est très sensible à A/V pour nos essais alors qu'il ne l'est pas du tout pour le modèle gassy. Ce comportement est compatible avec l'influence des phénomènes de vaporisation dans le bilan énergétique d'un système hybride.
- le moment où l'écoulement devient gazeux pendant le turnaround : au turnaround pour le modèle gassy et avant le turnaround pour les expériences. Cet écart pourrait venir de ce que le volume de la phase gazeuse serait plus sensible à la pression que dans le modèle, ce qui serait dû à la présence de vapeur.
- la nature de l'écoulement après le turnaround : il est diphasique lors de nos essais alors que le modèle prédit un écoulement gazeux. Cela nous a mené à dire que l'écoulement diphasique lors de la dépressurisation du second pic est essentiellement dû à l'ébullition du mélange réactionnel. Cet écart pourrait venir aussi de la présence gaz dissous, qui se désorbent quand la pression baisse, occasionnant un level swell qui génère un écoulement diphasique après le turnaround.

Le phénomène de vaporisation et d'ébullition lors de la dépressurisation du second pic n'est pas assez rapide pour maintenir l'équilibre (sinon la pression ne chuterait à zéro après le

turnaround que quand tout le liquide vaporisable serait vaporisé). Cela veut dire qu'un éventuel futur modèle hybride devra inclure une cinétique de vaporisation pour simuler le comportement de cette période là. Mais cela n'est pas nécessaire si l'on s'arrête au turnaround, ce qui est suffisant dans l'optique de dimensionner un événement.

IV. Dimensionnement avec les méthodes de la littérature : détermination des hypothèses surdimensionnantes

L'objectif de ce chapitre est, dans un premier temps, d'utiliser les méthodes de la littérature pour dimensionner l'événement de sécurité. Notre système étant hybride non tempéré (du moins à l'ouverture de l'événement), nous sommes amenés à utiliser les méthodes de dimensionnement pour système purement gassy. Nous énumérons les méthodes de calcul retenues et les données expérimentales nécessaires.

Nous considérons ensuite la maquette à 0,1 litre comme un réacteur qu'il faut protéger par un événement. Nos expériences nous ont permis de mesurer l'événement nécessaire. Nous comparons les aires d'événement calculées et des aires obtenues avec la maquette à 0,1 litre.

Nous verrons que les méthodes gassy mènent à un surdimensionnement « démesuré ». Notre objectif est donc, dans un second temps d'identifier les hypothèses surdimensionnantes et d'estimer quantitativement l'importance de chacune.

IV.1 Dimensionnement avec les méthodes gassy

IV.1.1 Justification et méthodes retenues

La caractérisation du système réactionnel a mis en évidence le caractère **hybride non tempéré** (à l'ouverture de l'événement) de notre système. Pour un tel système, il n'est pas légitime d'utiliser les méthodes construites pour les systèmes hybrides tempérés (A.III.4.1) : Leung *et al.* [1987], Waldram [1994], Leung [1992]. Les équations proposées sont en effet applicables que dans le cas où le système hybride présente un caractère vapogène prédominant (c'est-à-dire tempéré) **dès l'ouverture de l'événement** [Friedel *et al.*, 2000].

Pour les systèmes hybrides non tempérés, il n'existe pas de méthode de dimensionnement qui tienne compte de l'influence de la vapeur (A.III.4.2).

Nous sommes donc amenés à utiliser les méthodes pour les systèmes purement gassy¹⁵ commentées en A.III.3 :

- méthode classique DIERS pour systèmes gassy (A.III.3.1)
- méthode VSP pour systèmes gassy (avec $F = 1$) (A.III.3.2.2)
- méthode de Singh (A.III.3.3.2)
- méthode de Fauske supposant l'écoulement monophasique gaz (A.III.3.3.4)

IV.1.2 Calcul d'évent gassy et confrontation aux essais blowdown avec la maquette à 0,1 litre

Les données calorimétriques nécessaires au calcul d'évent avec les formules gassy sont issues de l'essai en VSP2 cellule ouverte sous P_{MAP} (26 bar) (B.II.2.2). Elles sont présentées dans le Tableau 16.

réacteur	$P_{MAP} = 26 \text{ bar} ; \tau_0 = 65\%$
Propriétés du mélange réactionnel	Masse volumique du liquide : $\rho_l = 970 \text{ kg/m}^3$ $M_{wg} = 0,044 \text{ kg/m}^3$: l'application de la méthode de Fauske [2000] nécessite M_{wg} . Les gaz produits étant inconnus, nous supposons qu'il s'agit de CO_2 (permet de rester majorant)
Évent	Type : assimilé à une tuyère idéale ; $P_s = 4,5 \text{ bar}$
Données mesurées en VSP2 en cellule ouverte sur l'enceinte sous P_{MAP} . (B.II.2.2)	Volume disponible pour le gaz : $V_e = 0,0037 \text{ m}^3$ Masse échantillon : $m_t = 0,075 \text{ kg}$ Vitesse de montée en pression max : $(dP_e/dt)_{\max} = 3,25 \text{ bar/s}$ $(T)_{m_g \max} = 297^\circ\text{C}$ (= température mesurée à $(dP_e/dt)_{\max}$) Température de l'enceinte de 4 litres à $(dP_e/dt)_{\max}$: $T_e = 60^\circ\text{C}$ Température à l'ouverture de l'évent : $T_{ouv} = 210^\circ\text{C}$. Vitesse de montée en pression à l'ouverture de l'évent : $(dP_e/dt)_{T_{ouv}} = 0,01 \text{ bar/s}$

Tableau 16 : Données nécessaires au dimensionnement d'évent

La Figure 85 montre les résultats obtenus avec les différentes méthodes de calcul gassy et avec la maquette à 0,1 litre. Il y apparaît de façon spectaculaire que l'ensemble des méthodes gassy surdimensionne très largement l'aire de l'évent par rapport aux aires que nous avons obtenues expérimentalement avec la maquette à 0,1 litre.

¹⁵ Leung [1995] considère que si un système hybride ne montre pas de tempering soutenu « dès l'ouverture de l'évent » (dû à une ébullition insuffisante des constituants) alors celui ci se comporte comme un système gassy et doit être traité comme tel.

La méthode classique DIERS est la plus majorante. Le surdimensionnement prend des proportions énormes surtout pour les basses pressions (pour $P_{\max} = 4$ bar, la méthode DIERS classique surdimensionne d'un facteur 950 !).

La méthode simplifiée proposée par le manuel VSP2 donne des résultats proches de ceux obtenus avec la méthode classique.

C'est avec la méthode monophasique de Fauske que les A/V calculés sont les plus petits. Le surdimensionnement reste néanmoins d'un facteur 31 pour $P_{\max} = 17,5$ bar et d'un facteur 57 pour $P_{\max} = 4,33$ bar. La méthode de Singh donne des A/V intermédiaires. Rappelons néanmoins qu'elles ont toutes les deux été conçues pour résoudre partiellement le caractère surdimensionnant de la méthode classique.

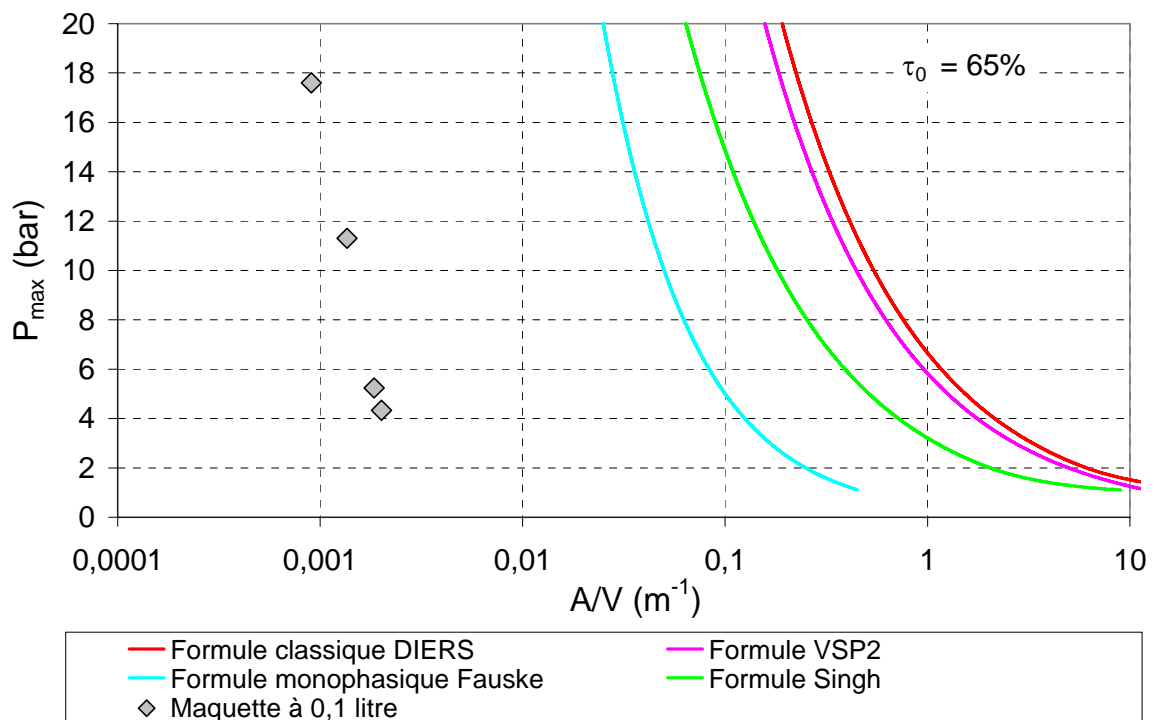


Figure 85 : Calcul d'évent avec les méthodes pour système gassy

IV.2 Détermination des facteurs surdimensionnants : méthode

Devant ce constat de surdimensionnement, nous voulons comprendre les raisons qui mènent les méthodes gassy à être aussi éloignées de la réalité. Pour cela nous déterminons les hypothèses qui, dans la construction de ces méthodes, mènent au surdimensionnement.

Supposons dans un premier temps que, pour notre système réactionnel, le turnaround est gouverné par l'égalité entre le débit volumique de gaz généré par la réaction (vapeur comprise) et le débit évacué à l'évent :

$$(GA v_i)_{réel P_{\max}} = \left(v_g m \dot{m}_g \right)_{réel P_{\max}}$$

La méthode DIERS classique pour système gassy remplace cette égalité par la suivante (équation 24) :

$$G_{HEM \text{ hom}} A_{DIERS \text{ gassy}} v_{i \text{ hom}} = v_{g \text{ max}} m_0 \dot{m}_{g \text{ max calo}}$$

Le rapport entre l'aire calculée par la méthode DIERS classique et l'aire réellement nécessaire est donné par :

$$\frac{A_{DIERS \text{ gassy}}}{A_{réel P_{\max}}} = \frac{v_{g \text{ max}}}{v_{g \text{ réel } P_{\max}}} \frac{m_0}{m_{réel P_{\max}}} \frac{\dot{m}_{g \text{ max calo}}}{\dot{m}_{g \text{ réel } P_{\max}}} \frac{G_{réel P_{\max}} v_{i \text{ réel } P_{\max}}}{G_{HEM \text{ hom}} v_{i \text{ hom}}}$$

Nous décomposons encore le terme relatif à la production de gaz de la façon suivante :

$$\frac{\dot{m}_{g \text{ max calo}}}{\dot{m}_{g \text{ réel } P_{\max}}} = \frac{\dot{m}_{g \text{ max calo}}}{\dot{m}_{g \text{ max réel}}} \frac{\dot{m}_{g \text{ max réel}}}{\dot{m}_{g \text{ réel } P_{\max}}}$$

Ici les indices signifient :

- P_{\max} : au turnaround
- *réel* : dans le réacteur (la maquette à 0,1 litre)
- *calo* : en cellule ouverte dans le calorimètre
- *hom* : hypothèse du réacteur homogène

Nous allons estimer concrètement la part de chaque hypothèse faite par la méthode DIERS classique (la valeur de chaque rapport) à l'aide de deux essais en blowdown avec la maquette à 0,1 litre : les essais D et F qui sont représentatifs d'une petite et d'une grande ouverture de l'évent.

Le Tableau 16 a exposé les données calorimétriques obtenues en VSP2 en cellule ouverte sur l'enceinte sous P_{MAP} nécessaires au dimensionnement pour la méthode DIERS classique. Le Tableau 17 rassemble nos évaluations pour chacun de ces facteurs qui apparaissent ci-dessus.

	Essai D	Essai F
τ_0	65%	65%
V (m ³)	0,000125	0,000125
m ₀ (g)	79	79
($\Delta m/m_0$) _{turnaround}	10%	29%
$\bar{\alpha}$ turnaround	58%	46%
P_{max}	17,6 bar	5,24 bar
T_{Pmax}	304°C	277°C
(dT/dt) _{max}	740°C/min	167°C/min
T à (dT/dt) _{max}	290°C	270°C
$\frac{m_0}{m_{réel P_{max}}}$	1,1	1,4
$\frac{G_{réel P_{max}} v_{i réel P_{max}}}{G_{HEM hom} v_{i hom}}$	4,8 écoulement gaz uniquement !	?
$\frac{v_{g max calo}}{v_{g réel P_{max}}}$	0,98	1,03
$\frac{\dot{m}_{g max calo}}{\dot{m}_{g max réel}}$	1,36	3,45
$\frac{\dot{m}_{g max réel}}{\dot{m}_{g réel P_{max}}}$	2,36	1,63
Total	16,6	>8,1
$\frac{A_{DIERS gassy}}{A_{réel P_{max}}}$	256	775

Tableau 17 : récapitulatif des écarts entre la formule DIERS et la réalité pour les essais D et F.

IV.3 Contribution de chaque hypothèse au surdimensionnement

IV.3.1 Conservation de la masse réactionnelle initiale jusqu'au turnaround

La méthode classique suppose que la masse réactionnelle initiale est encore présente dans le réacteur au turnaround ($m_0/m_{réel P_{max}} = 1$). Cette hypothèse est basée sur le fait que le scénario menant à l'emballement maximal pour un système gassy est celui qui se traduit par le minimum de masse évacuée entre l'ouverture de l'évent et le turnaround (Δt). L'évacuation de masse réactionnelle avant le turnaround peut être un avantage pour les systèmes gassy. En effet, le débit volumique de gaz généré dans le réacteur au turnaround est ainsi diminué [Fauske, 1985a], ce qui a pour conséquence une diminution de l'aire de l'évent nécessaire.

Nos expériences avec la maquette à 0,1 litre montrent que la fraction de masse réactionnelle initiale évacuée ($\Delta m/m_0$) peut aller jusqu'à 45% selon les conditions expérimentales (Figure 42). On peut probablement imaginer que d'autres conditions pourraient conduire à une masse évacuée plus importante.

Pour les essais D et F, les $m_0/m_{réel P_{max}}$ sont respectivement de 1,1 et 1,4 : considérer qu'il n'y a pas de masse évacuée augmente l'aire calculée respectivement de 10 à 40% par rapport à celle qui est véritablement nécessaire.

IV.3.2 Évaluation de Gv_i

IV.3.2.1 Utilisation du modèle HEM

Le flux massique au turnaround (G) peut être source de surdimensionnement du fait qu'il est évalué grâce à un modèle d'écoulement homogène à l'équilibre (HEM). En effet, il est connu que le modèle HEM sous estime le flux massique évacué, ce qui entraîne un surdimensionnement de l'aire de l'évent [Leung, 2003]. Des travaux antérieurs à l'ENSMSE ont montré que le facteur correspondant peut atteindre 2,5 [Alix, 1997].

Ne disposant pas du taux de vide à l'entrée de l'évent (α_i) pour nos essais, nous ne pouvons malheureusement pas évaluer l'écart qu'y engendre l'utilisation du modèle HEM.

IV.3.2.2 Hypothèse du réacteur homogène au turnaround

Dans la méthode DIERS classique, le contenu du réacteur est supposé homogène au turnaround ($v_i=V/m_0$). Or le modèle gassy nous dit que l'écoulement devient gazeux au turnaround (C.II.3.2). Cela se produit également pour nos essais avec la maquette à 0,1 litre lorsque P_{\max} est élevé (comportement de types II et III) (C.III.1).

Semenov *et al.* [1964] ont étudié expérimentalement la sensibilité de la vitesse de l'écoulement au col sonique au taux de vide (α) du mélange évacué (Figure 86) : pour des fractions de vide élevées, la vitesse critique augmente fortement. Dans le cas où l'évacuation réelle est gazeuse au turnaround, l'hypothèse du réacteur homogène mène à une sous estimation importante du flux volumique au col, ce qui a pour conséquence une sévère augmentation de l'aire nécessaire.

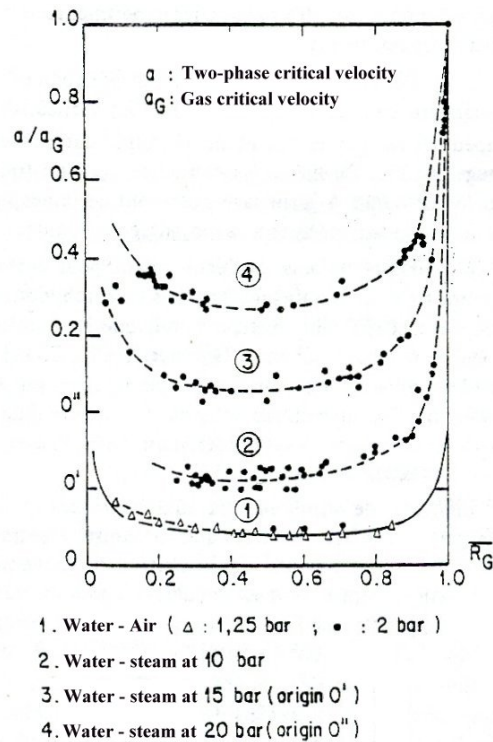


Figure 86 : Rapport des vitesses critiques (diphase/gaz) en fonction de la fraction de vide du mélange évacué [Semenov *et al.*, 1964]

Pour l'essai D où l'évacuation est gazeuse au turnaround et où nous pouvions donc faire le

calcul de l'écoulement réel, nous avons évalué le rapport $\frac{G_{\text{réel}P_{\max}} v_{i\text{réel}P_{\max}}}{G_{\text{HEM hom}} v_{i\text{hom}}}$ à 4,8 (en supposant

que la phase gazeuse est composée en grande partie de gaz incondensables¹⁶). Dans le cas où l'évacuation réelle est effectivement gazeuse au turnaround, dimensionner l'évent en supposant l'évacuation gaz au turnaround, comme le fait Fauske (méthode de Fauske [2000] III.3.3.4), est justifié.

Le problème est qu'on ne sait pas a priori dans quelles conditions cette méthode est légitime (reste-t-elle du côté de la sécurité lorsqu'on rencontre un comportement de type I ?).

IV.3.3 Évaluation de \dot{m}_g au turnaround

IV.3.3.1 Effet de l'épuisement

Pendant le deuxième pic, le maximum de la réaction correspond approximativement au point d'inflexion de $T=f(t)$. Il se situe donc au turnaround. Le rapport $\dot{m}_{g \text{ max réel}} / \dot{m}_{g \text{ réel } P_{\text{max}}}$ mesure le ralentissement de la réaction après son maximum dû à l'épuisement des réactifs. Le modèle gassy montre que la valeur de \dot{m}_g a déjà décru au turnaround, et cela d'autant plus que l'arrêt de la réaction est brutal (B.0II.4.3).

La méthode classique DIERS fait l'hypothèse qu'au turnaround la vitesse de production de gaz est à son paroxysme : $\dot{m}_g = \dot{m}_{g \text{ max}}$. Nous avons observé avec le modèle gassy, pour une

valeur du paramètre $n = 0,4$ un rapport $\dot{m}_{g \text{ max}} / \dot{m}_{g P_{\text{max}}} = 2$. Nous pouvons évaluer ce rapport sur un essai expérimental grâce au rapport des vitesses de montée en température :

$\frac{(dT/dt)_{\text{max}}}{(dT/dt)_{P_{\text{max}}}} \approx \frac{\dot{m}_{g \text{ max réel}}}{\dot{m}_{g \text{ réel } P_{\text{max}}}}$. Le rapport $(dT/dt)_{\text{max}} / (dT/dt)_{P_{\text{max}}}$ est évalué à 2,36 pour l'essai D

(Figure 87) et à 1,63 pour l'essai F (Figure 88).

Ce facteur, pourtant bien moins spectaculaire, explique une part bien plus importante du surdimensionnement que la masse évacuée !

Remarque : la pression varie entre ces deux points, et donc la vitesse de vaporisation. Nous négligeons ci-dessus l'influence la variation de vitesse de vaporisation de dT/dt .

¹⁶ Le rapport calculé est peut être différent si l'écoulement est composé de gaz et de vapeur !

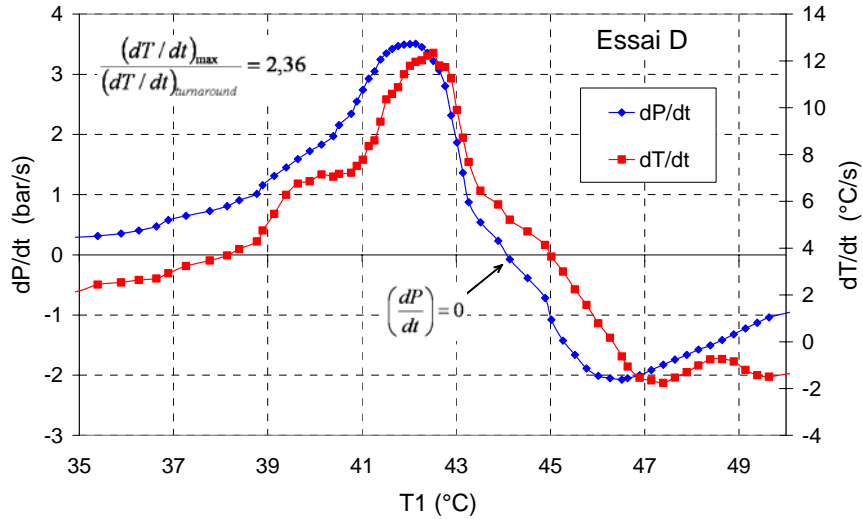


Figure 87 : essai D : dP/dt et $dT/dt = f(t)$

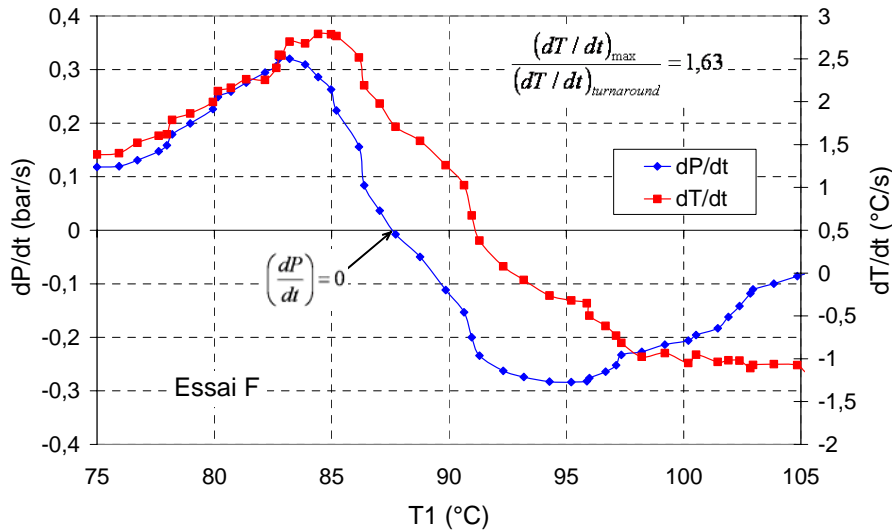


Figure 88 : essai F : dP/dt et $dT/dt = f(t)$

IV.3.3.2 Evaluation de $\dot{m}_{g \max}$ dans le calorimètre

Le rapport $\dot{m}_{g \max \text{ calo}} / \dot{m}_{g \max \text{ réel}}$ évalue l'écart entre la vitesse maximale de production de gaz (+ vapeur) pour l'essai avec la maquette à 0,1 litre et celle évaluée dans le calorimètre adiabatique avec l'essai en cellule ouverte sur l'enceinte de 4 litres sous 26 bar (P_{MAP}) (le paroxysme de la réaction a lieu à 297°C). Pendant un blowdown, à cause de l'évaporation, le paroxysme de la réaction a lieu à une température plus basse que pour l'essai en calorimètre sous P_{MAP} . De ce fait, toutes choses égales par ailleurs, la cinétique de la réaction plus lente.

C'est ce que mesure ce facteur. Nous pouvons l'estimer à partir de l'énergie d'activation (nous prenons comme énergie d'activation 118400 J/mole (Annexe.III.2)).

- Essai D : le paroxysme de la réaction a lieu à $T_1 = 290^\circ\text{C}$:

$$\frac{\dot{m}_{g \max \text{ calo}}}{\dot{m}_{g \max \text{ réel}}} \approx \frac{e^{-\frac{E_a}{R(297+273)}}}{e^{-\frac{E_a}{R(290+273)}}} = 1,36$$

- Essai F : le paroxysme de la réaction a lieu à $T_1 = 270^\circ\text{C}$: $\frac{\dot{m}_{g \max \text{ calo}}}{\dot{m}_{g \max \text{ réel}}} \approx \frac{e^{-\frac{E_a}{R(297+273)}}}{e^{-\frac{E_a}{R(270+273)}}} = 3,45$

Ce facteur de surdimensionnement pourrait être encore plus important pour des essais à plus basse pression.

Supposons que l'essai en cellule ouverte sous $P_{\text{initiale}} = P_{\text{atm}}$ ne soit pas faussé par les problèmes d'adiabaticité (B.II.2.2 et C.I.2.2). Cet essai dit que la température maximale atteinte par le mélange réactionnel sous une pression de moins de 1,7 bar ne dépasse pas 250°C . Le calcul du facteur de surdimensionnement en supposant que $\dot{m}_{g \max \text{ réel}}$ a lieu à $T_1=250^\circ\text{C}$ est :

$$\frac{\dot{m}_{g \max \text{ calo}}}{\dot{m}_{g \max \text{ réel}}} \approx \frac{e^{-\frac{E_a}{R(297+273)}}}{e^{-\frac{E_a}{R(250+273)}}} = 9,45$$

Cela met en évidence que l'hypothèse $\dot{m}_{g \max \text{ calo}} = \dot{m}_{g \max \text{ réel}}$ peut être un facteur de surdimensionnement très important. C'est le facteur que le diagramme ARSST (Annexe.IV) [Creed *et al.*, 1990] prend en compte pour les systèmes tempérés. Nous avons montré (C.I.2.2) que le tempering n'est pas nécessaire pour autoriser l'emploi de leur technique. Il suffit que l'évaporation conduise à un abaissement de la T_{\max} . Là encore il s'agit d'un facteur plus important que celui associé à la masse évacuée. Il présente en plus l'avantage de pouvoir être partiellement pris en compte pour diminuer l'aire de l'évent nécessaire.

IV.3.4 Évaluation de v_g au turnaround

DIERS majore le volume spécifique du gaz au turnaround par l'expression suivante :

$$v_{g \max \text{ calo}} = \frac{R(T) \dot{m}_{g \max}}{P_{\max} M_{wg}} \quad \text{Équation 55}$$

$(T)_{m_g \max}$ correspond à la température de l'échantillon à laquelle la vitesse de réaction atteint son paroxysme dans l'essai sous P_{MAP} (297°C). Nous pouvons évaluer l'écart engendré par cette hypothèse par l'approximation suivante :

$$\frac{v_{g \max \text{ calo}}}{v_{g \text{ réel } P_{\max}}} \approx \frac{(T)_{m_g \max}}{T_{P_{\max} \text{ réel}}}$$

Soit 0,98 pour l'essai D et 1,03 pour l'essai F. Ce facteur est très voisin de l'unité. Il n'occasionne pas de surdimensionnement.

IV.3.5 Récapitulatif

Le Tableau 17 présente un récapitulatif des écarts entre la formule gassy DIERS et la réalité pour les essais D et F. Nous pouvons voir que les différents facteurs examinés n'expliquent qu'une toute petite partie des écarts observés !

IV.4 Conclusion sur l'origine du surdimensionnement DIERS

Les méthodes DIERS pour les systèmes gassy sont réputées surdimensionnantes. Ce chapitre a confirmé que leur application dans le cas d'un système hybride non tempéré à l'ouverture de l'événement mène à un surdimensionnement que l'on peut qualifier de « démesuré ». En effet, les aires d'événements calculées par les méthodes testées sont largement surdimensionnées (d'au moins 30 fois pour la formule Fauske monophasique et d'au moins 255 fois pour la formule DIERS classique !) par rapport aux aires que nous avons déterminées expérimentalement avec la maquette à 0,1 litre. Il confirme par la même occasion un besoin patent d'amélioration.

Nous avons évalué le poids de plusieurs facteurs de surdimensionnement :

- l'écart entre la vitesse maximale de production de gaz (+ vapeur) réelle en blowdown et celle évaluée dans le calorimètre adiabatique sous P_{MAP} . La méthode de Creed *et al.* [1990] (méthode ARSST) peut dans certains cas, en particulier si P_{\max} est faible, tenir compte partiellement du fait que la présence de vapeur diminue les températures atteintes, ce qui atténue les vitesses de réaction.
- l'évaluation du flux diphasique évacué, surtout si l'écoulement à l'événement est gazeux au turnaround,

- le ralentissement de la réaction entre son maximum et le turnaround dû à l'épuisement des réactifs,
- Contrairement à ce que nous avons supposé au début de la thèse, suite de notre étude bibliographique, la masse évacuée n'a pas une grande part dans le surdimensionnement, du moins pour notre système !

Les différents facteurs de surdimensionnement examinés ci-dessus n'expliquent cependant que moins de 10% du surdimensionnement de DIERS !

Les énormes écarts observés doivent s'expliquer autrement que par ces facteurs.

Nous avons fondé les facteurs ci-dessus à partir de l'idée d'un système gassy, et donc de l'égalité de deux débits volumiques au turnaround. Le surdimensionnement qui reste inexpliqué après cette analyse (essai D : x 15, essai D : x 95 !) s'explique probablement par l'écart à cette hypothèse.

Pour un système purement gassy, le turnaround est gouverné par une égalité de débits volumiques. Pour un système purement vapogène, le turnaround est gouverné par une égalité de débits énergétiques. Pour un système hybride, il s'agit d'un compromis entre les deux. Pour notre système, ce compromis très loin du cas gassy.

Autant le modèle gassy permettait d'expliquer qualitativement une grande partie du comportement observé, autant il est mauvais sur le plan quantitatif.

Nous avons établi que notre système est non tempéré à l'ouverture de l'évent. Il se peut qu'il adopte un comportement plus proche des systèmes tempérés lorsqu'il atteint des températures supérieures à 260°C. Autrement dit, la présence de vapeur a une influence considérable. Une aire d'évent réaliste ne peut résulter que d'une approche dans laquelle le caractère hybride serait véritablement pris en compte. Cela fait partie des perspectives de ce travail.

V. Validation de la maquette à 0,1 litre et de la méthode associée

Nous avons développé une maquette en vue du dimensionnement d'événements pour les systèmes non tempérés. Il est primordial de vérifier si l'utilisation de cet outil reste du côté de la sécurité¹⁷. C'est le sens que nous avons donné à « validation ».

Pour cela nous reprenons la liste des éléments qui font la différence entre la maquette et l'échelle industrielle pour identifier et évaluer l'importance des sources potentielles de sous dimensionnement. Puis, nous confrontons les valeurs proposées par notre maquette à celles obtenues par un outil recommandé au niveau réglementaire pour les peroxydes organiques : la méthode ONU 10 litres. Ces derniers essais ont été réalisés à l'INERIS.

V.1 La maquette à 0,1 litre respecte-t-elle le principe de similitude ?

Nous avons réalisé une étude approfondie des conditions à respecter pour que l'extrapolation par le rapport A/V soit du côté de la sécurité [Véchet, 2005]. Nous en reprenons ici les idées principales.

Pour que les essais à petite échelle puissent être extrapolés, la similitude doit être respectée à trois niveaux : géométrique, chimique et hydrodynamique.

V.1.1 Similitude géométrique

Nous n'avons pas la liberté de choisir la géométrie du réacteur avec notre maquette. Il nous semble important de travailler néanmoins à même taux de remplissage.

La cellule du VSP2 et le réacteur réel n'ont pas la même forme géométrique. Cette différence peut avoir une influence importante sur la hauteur du mélange réactionnel et donc sur le level swell. Cela est discuté en C.V.1.3.1.

¹⁷ La responsabilité reste néanmoins à celui qui l'utilisera.

V.1.2 Similitude chimique

La similitude chimique est réalisée si les échanges thermiques sont les mêmes aux deux échelles¹⁸. D'une manière générale les fuites thermiques augmentent quand l'échelle du réacteur diminue [Waldram, 1994 ; Fauske, 1984]. Avec la maquette à 0,1 litre, ces fuites ont deux sources (Figure 89) : l'ajout des lignes d'évacuation et la capacité thermique de la cellule (ϕ).

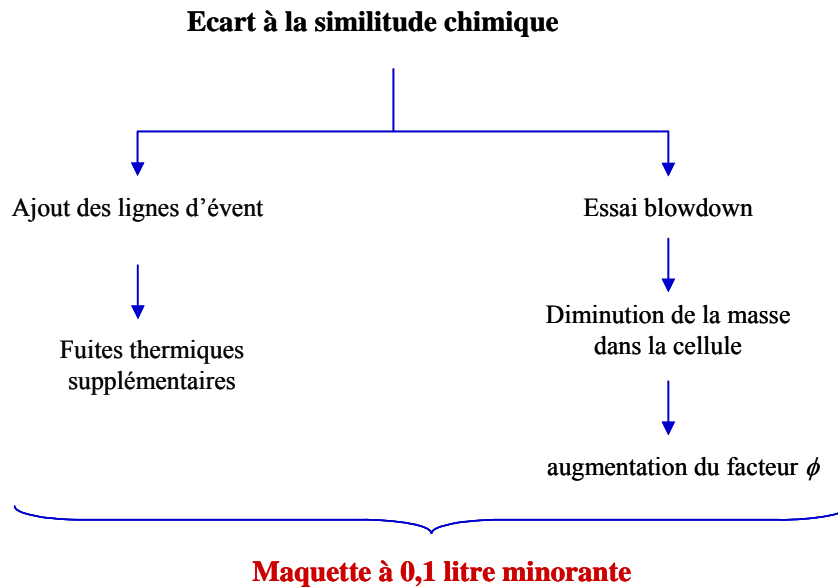


Figure 89 : Origine des écarts a la similitude chimique

V.1.2.1 Fuites thermiques dues à l'ajout des lignes d'évacuation

L'outil de base, le calorimètre VSP2, assure à notre outil une aptitude à réaliser une similitude thermique. En effet, l'utilisation des cellules de test de faible capacité thermique devant celle de l'échantillon permet de réaliser un emballement de réaction dans des conditions proches de l'adiabatique.

Cependant l'ajout des lignes d'évacuation (tube entre la cellule et l'enceinte + ligne d'évent + ligne de respiration) sont une nouvelle source de fuites thermiques. Nos essais (B.I.5.4) ont

¹⁸ Il faut évidemment que les conditions de l'essai soient bien représentatives du scénario (mêmes réactifs et impuretés...). Les précautions d'usage doivent être prises (passivations, pas d'impuretés additionnelles).

montré que pour les emballements en mode adiabatique les fuites thermiques sont suffisantes pour diminuer $(dT/dt)_{\max}$ d'un facteur 2 !

Nous avons vérifié que ces fuites thermiques ne sont pas dues au phénomène de conduction de la chaleur dans le tube de sortie de la cellule blowdown. Ayant montré que notre système peut produire des produits vaporisables, nous avons donc pensé que des phénomènes d'évaporation / condensation sont à l'origine de ces fuites thermiques (cela reste à approfondir voire à confirmer).

L'atténuation des dT/dt pour un essai en cellule fermée avec une cellule blowdown (donc reliée à l'enceinte de 4 litres par un tube) disparaît quasiment pour les essais réalisés en simulation incendie (rampe de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à partir de 85°C). Ce mode de décomposition permet de réduire l'importance relative des fuites thermiques dans le bilan énergétique. Nous ne voyons pas de raisons pour laquelle le problème des fuites thermiques réapparaît en simulation blowdown.

Attention : si on avait un système avec plus de vapeur, ou si l'on voulait traiter un scénario plus proche de l'adiabatique, on risquerait de faire réapparaître le problème. D'une façon générale :

- Il est recommandé de tester que les fuites n'ont pas d'influence (comparaison des vitesses de montée en température entre une cellule fermée et une cellule blowdown bouchée)
- Il serait souhaitable de mener une étude plus exhaustive à propos des fuites thermiques et des remèdes qui pourraient y être apportés. Cela fait partie des perspectives.

V.1.2.2 Influence du facteur ϕ

La violence de la réaction est fortement sensible à ϕ . La Figure 90 montre l'évolution du facteur ϕ pour une cellule blowdown en fonction du taux de remplissage.

Pour nos essais avec la maquette à 0,1 litre, on a un facteur ϕ initial de 1,18 pour un taux de remplissage initial de 65%. Un essai en cellule fermée avec cette valeur de ϕ justifie une correction pour rester du côté de la sécurité.

Les essais blowdown donnent lieu à une évacuation de masse réactionnelle de la cellule de test et donc une augmentation du facteur d'adiabaticité ϕ (jusqu'à 1,3 à la fin de l'essai G). Du fait que la masse est variable pendant l'essai, la correction de ϕ est plus difficile.

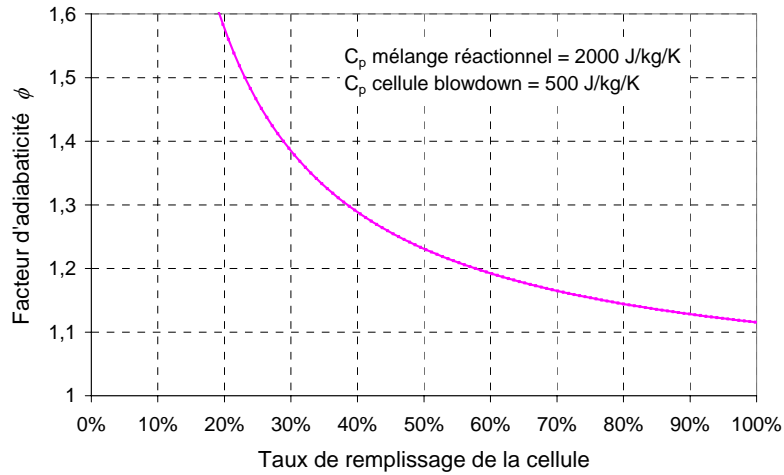


Figure 90 : évolution du facteur ϕ en fonction du taux de remplissage

V.1.3 Similitude hydrodynamique

Nous pouvons distinguer trois aspects de la similitude hydrodynamique (Figure 91) :

- la similitude au niveau du level swell dans le réacteur
- la similitude au niveau de l'écoulement dans l'évent de sécurité
- la similitude de l'écoulement dans l'orifice de respiration (feed bleed)

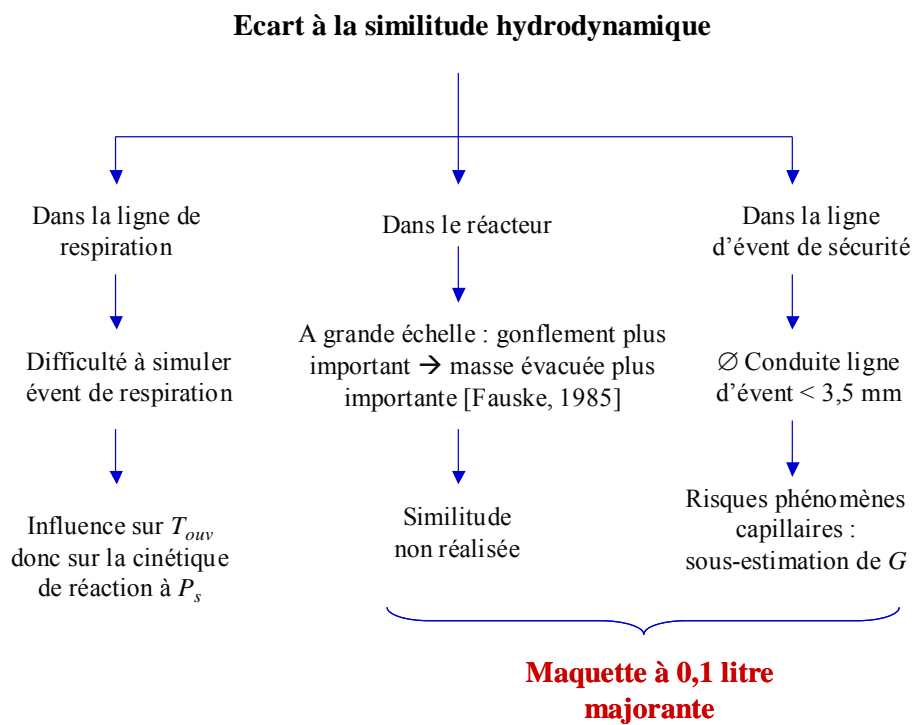


Figure 91 : Origine des écarts à la similitude hydrodynamique

V.1.3.1 Similitude au niveau du level swell

Pour avoir une similitude hydrodynamique dans le réacteur, il faut qu'aux deux échelles le level swell soit similaire. Autrement dit, il faut que la répartition liquide/gaz du fluide diphasique qui entre dans l'évent (en quantité et en structure) soit la même aux deux échelles. Or cette condition ne peut pas être vérifiée pour notre installation !

Pour le visualiser imaginons que la même réaction se produit dans deux réacteurs à deux échelles différentes, sans que le niveau du milieu réactionnel n'atteigne le sommet. Une bulle formée au fond du grand réacteur met plus de temps à remonter vers le ciel gazeux qu'une bulle formée au fond du petit réacteur. Le temps de séjour de la phase gazeuse dans le milieu réactionnel et donc le « taux de gonflement » de ce dernier augmente avec la hauteur du réacteur. L'écoulement devient d'autant plus vite diphasique que la hauteur du réacteur est grande.

D'une façon plus générale on peut montrer que ce qui arrive à l'évent est d'autant plus riche en liquide que le réacteur est haut. Il en résulte que la masse réactionnelle évacuée au moment du « turnaround » est d'autant plus élevée (toutes choses égales par ailleurs) que le réacteur est plus haut.

Dans le cas d'un système gazogène, le pire des cas survient lorsque la totalité de la masse réactionnelle est présente dans le réacteur au turnaround. A échelle réduite la masse réactionnelle évacuée est moins importante qu'à grande échelle : dimensionner un événement à partir d'un essai à échelle réduite est donc une méthode majorante [Fauske, 1985a]¹⁹.

Si cette conclusion reste valable dans le cas hybride non tempéré, notre outil n'est pas en similitude au niveau du level swell mais l'écart à la similitude le place du côté de la sécurité !

V.1.3.2 Similitude au niveau de l'écoulement dans l'évent de sécurité

L'extrapolation de l'aire de l'évent équivalente déterminée avec la maquette à 0,1 litre pose les problèmes suivants :

- La vanne de réglage que nous avons utilisée pour réaliser la perte de charge dans les lignes d'évacuation (B.I.2.1) a une géométrie complexe très différente d'une tuyère idéale. Nous avons réalisé des tests de dépressurisation de l'enceinte de 4 litres à l'azote pour déterminer l'aire de la tuyère idéale équivalente qui donne la même courbe

¹⁹ Cette discussion montre qu'il serait intéressant de réaliser une maquette qui conserve la hauteur du réacteur industriel, et donc la similitude hydrodynamique.

$\dot{m} = f(P)$ (B.I.2.2.2). Cette méthode reste discutable car elle suppose que la striction et la dissipation visqueuse introduite par la géométrie de la vanne atténuent de la même façon un débit gazeux qu'un débit diphasique. Cela justifierait une étude complémentaire.

- Pour que la similitude hydrodynamique soit respectée, à conditions à l'entrée de l'évent identiques (pression, fraction de gaz, structure de l'écoulement), il faut que le flux massique G doit être indépendant de la section de l'évent : $\dot{m} \propto A$. Plusieurs auteurs [Fletcher, 1984 ; Van den Akker *et al.*, 1984 ; Ogasawara, 1969 ; Kevorkov *et al.*, 1977 ; Marviken, 1979] ont étudié la sensibilité des écoulements diphasiques liquide-vapeur de fluides purs à saturation dans le réservoir à la géométrie de la conduite. Ils n'ont pas observé d'influence significative du diamètre dans la plage testée (de 3,2 à 500 mm). Il n'y a pas eu de vérification pour des diamètres d'évent inférieurs à 3 mm. Pour ces diamètres G pourrait être réduit par des phénomènes capillaires, qui pourraient eux-mêmes être amplifiés si le mélange réactionnel présentait une viscosité élevée, voire collait aux parois...

Dans notre cas nous avons utilisé un diamètre intérieur de conduite (lignes d'évent et de respiration) de 1,76 mm²⁰. Il est possible que des effets capillaires aient lieu. Si c'est le cas, cela conduirait à rendre majorants des essais avec notre maquette, à les déplacer du côté de la sécurité.

V.1.3.3 Similitude de l'écoulement dans l'orifice de respiration (feed bleed)

Pour la simulation de l'orifice de respiration (feed bleed) d'un réacteur par la ligne de respiration, les problèmes décrits précédemment concernant les possibles phénomènes de capillarité se posent également. Nous avons identifié trois problèmes supplémentaires :

- Simuler un orifice de respiration (très faible débit gazeux) amène à utiliser une vanne de réglage presque fermée (3/8 tour). Il n'est pas possible de réaliser des réglages fins et cela pose des problèmes de reproductibilité. Une solution consiste à utiliser une vanne de plus faible débit.

²⁰ Un diamètre plus important aurait augmenté le problème des ponts thermiques et pouvait conduire à des temps de séjour dans la ligne d'évent plus importants (problème pour la mesure de la masse évacuée).

- La notion « d'orifice idéal équivalent » n'est pas valable (<1,5 tours). Les essais de la ligne de respiration (test de dépressurisation à l'azote) ont montré que les courbes $\dot{m} = f(P)$ sont très différentes de celles d'un orifice idéal (B.I.2.2.2).
- La non représentativité de l'orifice de respiration par la ligne de respiration pose un problème de fond. Nous avons vu que l'orifice de respiration permet d'imposer pression d'ouverture d'évent (P_s) :
 - Si la ligne de respiration a des capacités d'évacuation plus faibles que l'orifice de respiration alors P_s est plus faible à l'échelle de la maquette (toutes choses étant égales par ailleurs). Dans le cas d'un système vapogène on aurait donc, à petite échelle, une vitesse de réaction plus faible à l'ouverture de l'évent qu'à grande échelle, l'évent nécessaire serait ainsi sous dimensionné. Dans le cas d'un système gassy, ouvrir à P_s plus faible à petite échelle donne un Δt plus important entre les deux pics, ce qui favorise l'évacuation de la masse réactionnelle et donne un P_{\max} moins élevé. Là encore on risque de sous dimensionner.
 - Inversement, si la ligne de respiration a des capacités d'évacuation plus importantes que l'orifice de respiration alors la P_s est plus importante. Pour les systèmes vapogènes et gassy les phénomènes inverses se produiraient conduisant à un surdimensionnement.

Dans notre cas, toutes nos expériences ont été réalisées avec des températures d'ouverture de la ligne d'évent dans une plage réduite (9°C pour $\tau_0 = 65\%$). Cela permet de comparer les essais blowdown entre eux.

Pour rester du côté de la sécurité, il faudrait que l'expérience avec la maquette à 0,1 litre permette de fixer la pression et la température d'ouverture de l'évent, où à défaut travailler avec une ligne de respiration ayant une capacités d'évacuation supérieures à celles de l'orifice de respiration du réacteur.

V.1.4 Conclusion

Même si le calorimètre VSP2 de base permet d'obtenir des conditions de similitude chimique relativement bonnes, son adaptation à la réalisation des essais blowdown est à l'origine de fuites thermiques supplémentaires et de variation du facteur ϕ en cours d'essai. Les vitesses de montée en pression et en température peuvent être très sensibles à ces facteurs. Ces éléments nous incitent à réaliser des tests de validation. S'ils révélaient des

insuffisances, on pourrait envisager des corrections de dT/dt en fonction de la valeur du facteur ϕ au cours du temps.

La similitude hydrodynamique n'est pas réalisée au niveau du level swell. L'utilisation de petites conduites et de vannes de réglage pourrait engendrer des phénomènes capillaires qui diminueraient la capacité d'évacuation par rapport à l'événement à plus grande échelle. La similitude hydrodynamique reste à améliorer mais pour les systèmes non tempérés les écarts à la similitude feraient que la maquette reste du côté de la sécurité.

Rien ne vaut la confrontation expérimentale maquette à 0,1 litre / réacteur à plus grande échelle !

V.2 Validation expérimentale en réacteur ONU 10 litres

L'INERIS dispose d'un réacteur de 10 litres conçu pour appliquer la méthode ONU. Des essais avec notre système réactionnel ont été réalisés à l'INERIS après la fin de nos essais à l'ENSMSE et pendant la rédaction de ce manuscrit. Les conditions expérimentales pour ces essais ont été choisies pour permettre la confrontation avec nos propres essais.

V.2.1 Description du réacteur INERIS et des essais réalisés

V.2.1.1 Description du réacteur ONU 10 litres

L'installation ONU 10 litres de l'INERIS est proche du réacteur décrit dans l'annexe 5 du manuel ONU (Annexe.V). La Figure 92 montre le schéma de l'installation INERIS.

Le volume exact du réacteur est de 10,7 litres. Il est équipé d'un orifice de respiration de 1,2 mm de diamètre ouvert en permanence. L'événement de sécurité est simulé par deux organes :

- un orifice de diamètre connu réalisé dans un feuillard de 0,3 mm d'épaisseur (section de l'événement de sécurité),
- une membrane constituée de plusieurs feuilles alternées d'aluminium et de matière plastique, le nombre étant ajusté pour que la membrane éclate à P_s choisie (ouverture de l'événement de sécurité).

L'apport d'énergie par l'incendie est reproduit grâce à un ensemble de résistances chauffantes placées autour du réacteur qui est lui-même thermiquement isolé. Le récipient est équipé d'un ensemble de capteurs qui permettent de suivre l'évolution de la température et de la pression en fonction du temps. Enfin, la masse réactionnelle évacuée est mesurée en pesant le réacteur en continu.

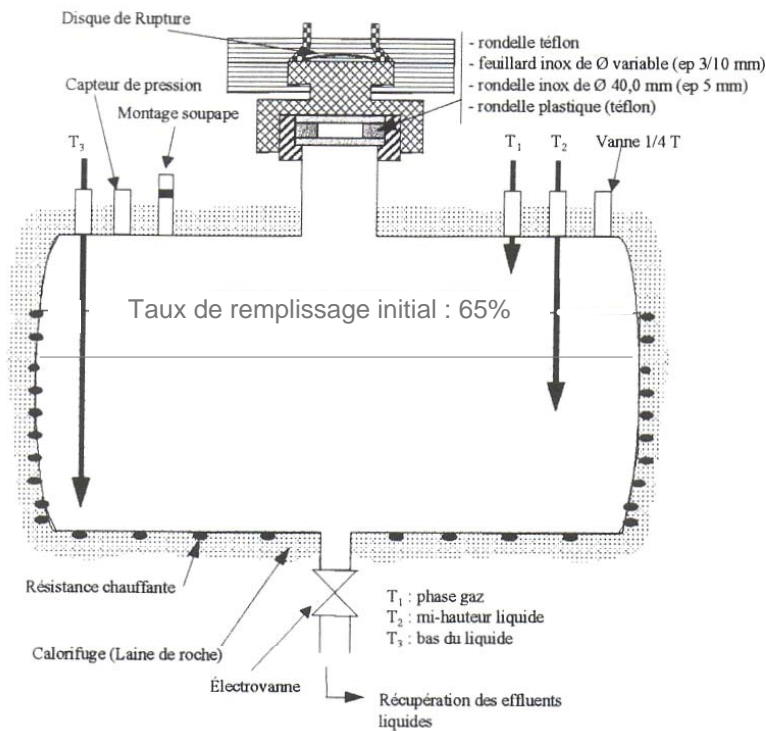


Figure 92 : Schéma méthode ONU 10 litres – Installation INERIS

V.2.1.2 Description des essais

La mélange réactionnel testé est le même que celui testé avec la maquette à 0,1 litre : 30% HPOC dans 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate. Les essais réalisés avec la maquette à 0,1 litre avec un taux de remplissage initial $\tau_0 = 65\%$ nous servent de référence. Le même taux de remplissage initial est appliqué avec le réacteur ONU 10 litres.

Au vu du caractère laborieux de cette méthode le nombre d'essais réalisés est limité à 4. Le scénario de décomposition (simulation incendie + ouverture de l'évent à 4,5 bar) décrit en B.II.1.2 est observé. Le Tableau 18 indique les conditions expérimentales des 4 essais réalisés. Le seul paramètre variable est A/V .

Pour le calcul de A/V nous considérons que l'orifice dans le feillard de 0,3 mm d'épaisseur a un C_D de 0,6.

La réalisation d'une expérience en réacteur ONU 10 litres comporte les principales étapes suivantes :

- installation du feillard avec son orifice de diamètre calibré (diamètre de l'évent),
- installation d'une membrane tarée à $P_s = 4,5$ bar,
- injection de la masse réactionnelle dans le réacteur,
- chauffage (par résistances chauffantes) du mélange 20°C à 80°C,

- chauffage (par résistances chauffantes) du mélange à puissance constante afin d'obtenir une vitesse de montée en température de $0,0083^{\circ}\text{C/s}$ ($0,5^{\circ}\text{C/min}$). Cette puissance est maintenue jusqu'à la fin de l'emballement,
- ouverture du disque de rupture quand la pression dans le réacteur atteint P_s .

Nom	Taux de remplissage initial	A/V événement de sécurité équivalent ($C_D=0,6$)	A/V orifice de respiration équivalent ($C_D=0,6$)	Masse initiale solution	Simulation incendie	Remarques
	% (vol/vol)	m^{-1}	m^{-1}	kg	$^{\circ}\text{C/s}$	
ONU 1	63	$1,10 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-4}$	6,56	0,0083	Ouverture involontaire de la vanne de vidange du réacteur à 8,5 bar
ONU 2	66,3	$1,59 \times 10^{-3}$		6,9		
ONU 3	66,8	$2,24 \times 10^{-3}$		6,95		
ONU 4	66,8	$2,82 \times 10^{-3}$		6,95		

Tableau 18 : Conditions expérimentales des essais ONU 10 litres

Remarques : l'essai ONU 1 n'est pas exploitable totalement : la vanne de vidange du réacteur s'est « accidentellement » ouverte (erreur de manipulation) lors du deuxième pic de pression.

V.2.2 Résultats

Nous allons comparer à chaque fois les résultats obtenus en réacteur ONU 10 litres à ceux obtenus avec la maquette à 0,1 litre pour les essais les plus analogues c'est-à-dire les essais D, E1, F et G ($0,905 \times 10^{-3} < A/V < 2,01 \times 10^{-3}$ et $\tau_0=65\%$).

V.2.2.1 Conditions d'ouverture de l'événement

En pratique, les facteurs qui fixent les conditions d'ouverture de l'événement avec le réacteur ONU 10 litres sont : le tarage de la membrane au dessus du feuillard avec son orifice de diamètre calibré et la dimension de l'orifice de respiration.

- Tarage du disque de rupture : Nous avons fixé pour consigne une ouverture d'événement à 4,5 bar. Pour la maquette à 0,1 litre la ligne d'événement s'ouvre entre 4,4 et 4,6 bar. Pour le réacteur ONU la membrane se rompt entre 4,1 et 4,3 bar (la valeur la plus proche atteignable avec la technologie des membranes ?).

➤ Orifice de respiration : La Figure 93 montre le débit d'azote en fonction de la pression obtenu pour l'orifice de respiration du réacteur ONU et pour la ligne de respiration de la maquette à 0,1 litre. On constate que :

- l'orifice de respiration du réacteur ONU se rapproche d'un orifice de 1,2 mm de diamètre ($C_D = 0,6$),
- les débits obtenus pour $P < 4,5$ bar (c'est-à-dire avant l'ouverture de l'évent) avec l'orifice de respiration du réacteur ONU sont plus élevés que ceux obtenus avec la ligne de respiration de la maquette à 0,1 litre.

Nous avons observé que l'orifice de respiration a une influence sur la température d'ouverture de l'évent (T_{ouv}) et sur l'intervalle de temps entre les deux pics de pression (B.II.3.8). La Figure 94 montre que, malgré les différences de capacités d'évacuation des systèmes de respiration aux deux échelles, les températures à l'ouverture de l'évent obtenues en réacteur ONU 10 litres sont très proches de celles obtenues avec la maquette à 0,1 litre ($208^{\circ}\text{C} < T_{ouv} < 218^{\circ}\text{C}$). Les intervalles de temps entre les deux pics de pression sont également très voisins aux deux échelles (Figure 95).

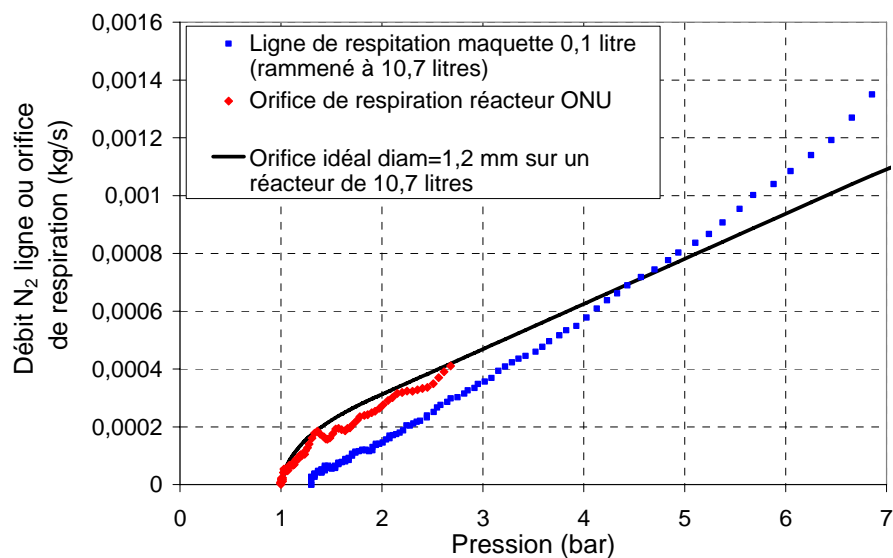


Figure 93 : Confrontation maquette 0,1 litre / réacteur ONU 10 litres : $\dot{m}_{N_2} = f(P)$ des systèmes de respiration

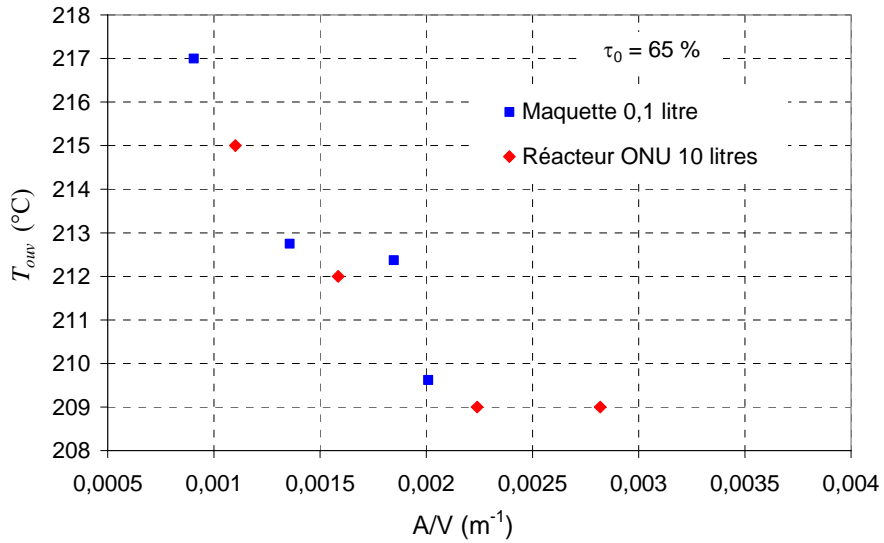


Figure 94 : Confrontation maquette 0,1 litre / réacteur ONU 10 litres : $T_{ouv} = f(A/V)$

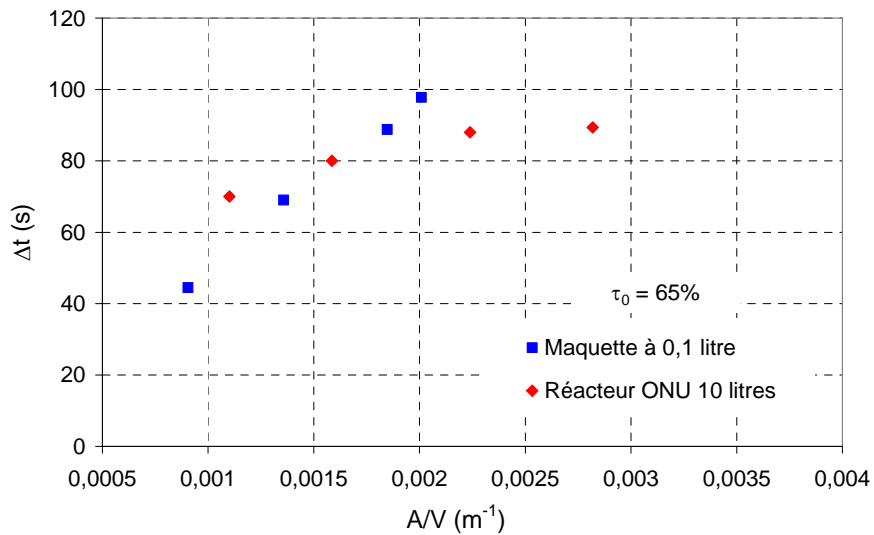


Figure 95 : Confrontation maquette 0,1 litre / réacteur ONU 10 litres : $\Delta t = f(A/V)$

V.2.2.2 Confrontation qualitative de deux essais analogues

Il est intéressant de savoir si, en mode simulation incendie, les vitesses de réaction sont les mêmes aux deux échelles. Pour cela nous avons comparé les vitesses de montée en température obtenues aux deux échelles pour des A/V proches :

- Maquette à 0,1 litre – Essai E1 : $A/V = 0,00136 \text{ m}^{-1}$ $P_{\max} = 11,3 \text{ bar}$
- Réacteur ONU 10 litres – ONU 2 : $A/V = 0,00159 \text{ m}^{-1}$ $P_{\max} = 5,9 \text{ bar}$

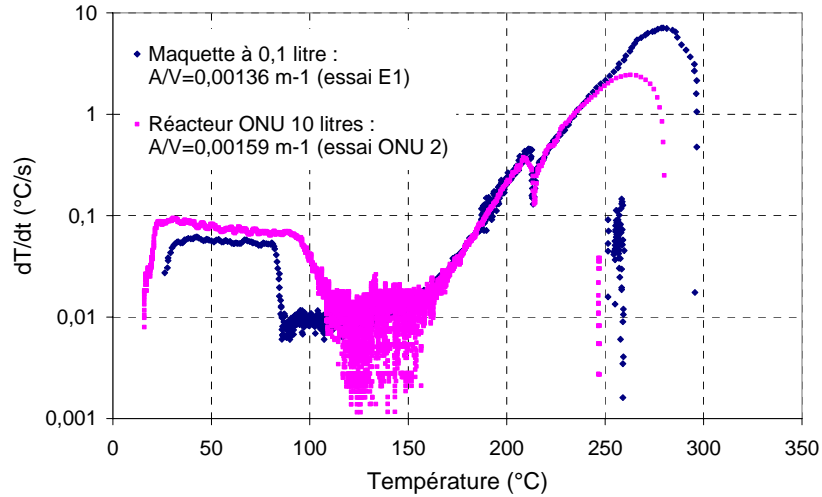


Figure 96 : Comparaison essai E1 et ONU 2 : $dT/dt=f(-1000/T)$

La Figure 96 illustre cette comparaison. Nous pouvons constater que les dT/dt obtenus sont les mêmes pour les température comprises entre 130°C et 250°C. La séparation des dT/dt après 250°C est attribuable aux pressions atteintes dans le réacteur qui sont plus importantes pour la maquette à 0,1 litre que pour le réacteur ONU 10 litres (les A/V sont différents). Cela montre que la cinétique de réaction obtenues aux deux échelles est la même en mode simulation incendie !

V.2.2.3 Vitesse de montée en pression

La Figure 97 montre également que les vitesses de montée en pression obtenues aux deux échelles se placent sur la même droite.

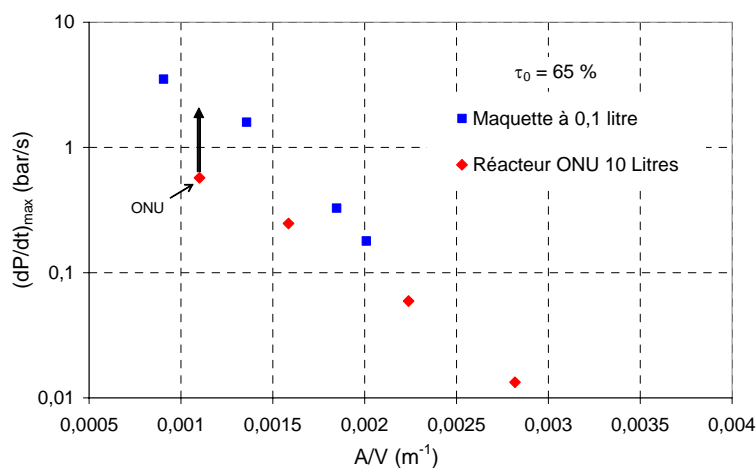


Figure 97 : Confrontation maquette 0,1 litre / réacteur ONU 10 litres : $(dP/dt)_{max}=f(A/V)$

V.2.2.4 Masse évacuée turnaround et masse évacuée totale

Aux deux échelles, la fraction de la masse initiale évacuée au turnaround, $(\Delta m/m_0)_{P_{\max}}$, augmente avec A/V (Figure 98). Elle semble être la même aux deux échelles (on peut penser qu'il forment une seule et même droite avec une dispersion assez importante).

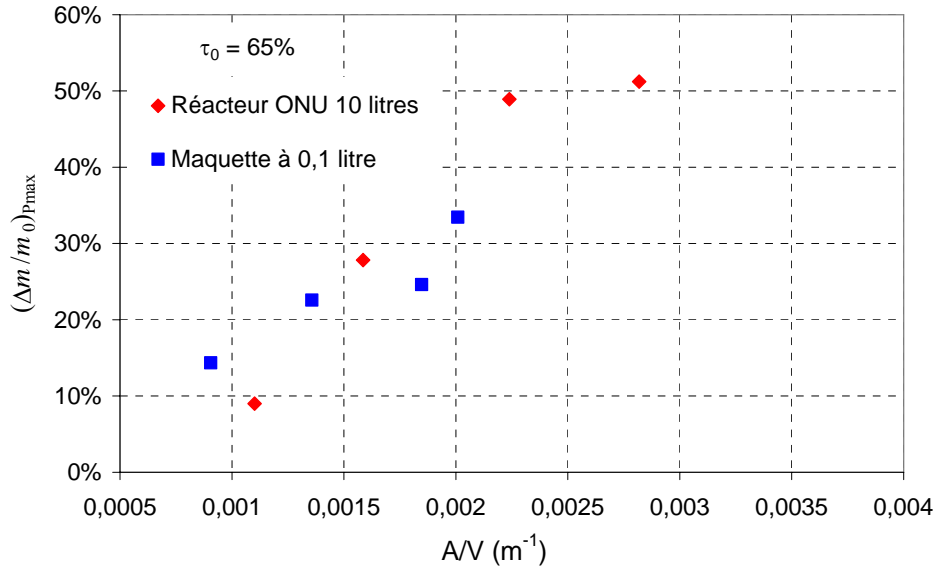


Figure 98 : Confrontation maquette 0,1 litre / réacteur ONU 10 litres : $(\Delta m/m_0)_{P_{\max}} = f(A/V)$

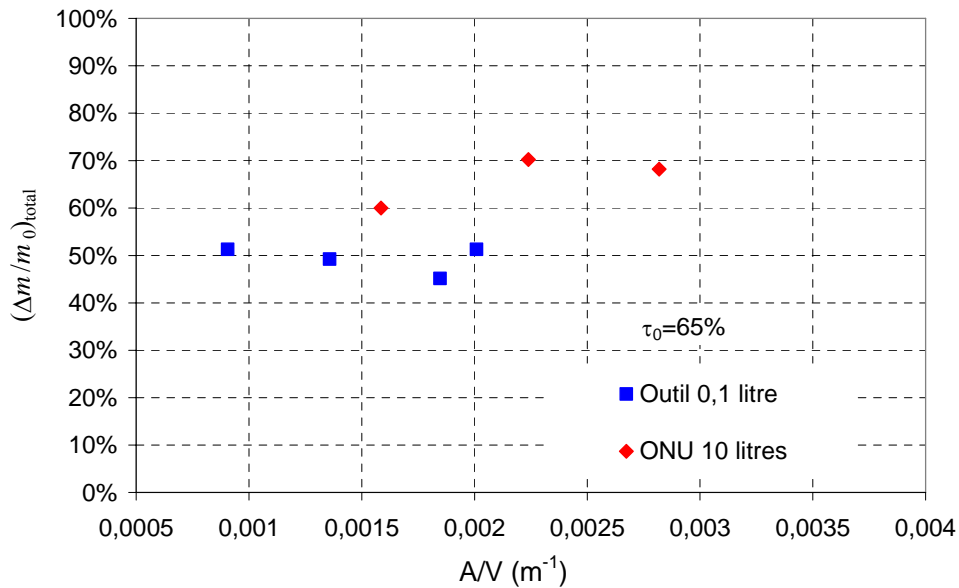


Figure 99 : Confrontation maquette 0,1 litre / réacteur ONU 10 litres : $(\Delta m/m_0)_{\text{total}} = f(A/V)$

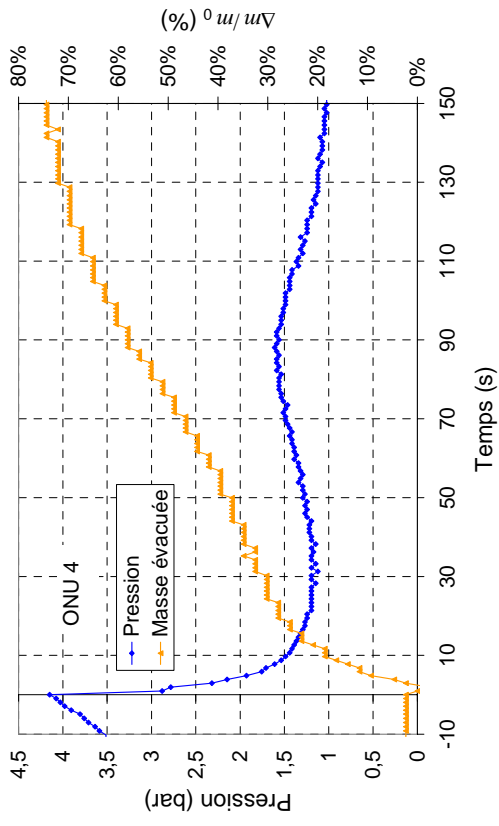
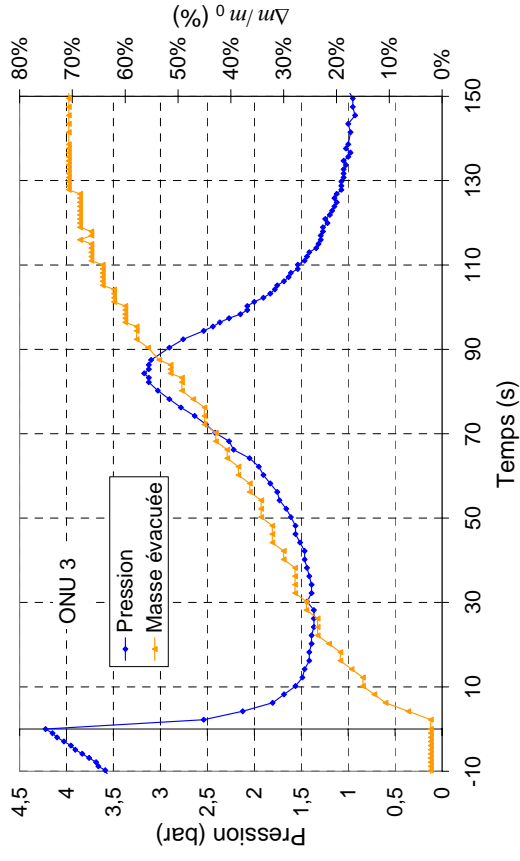
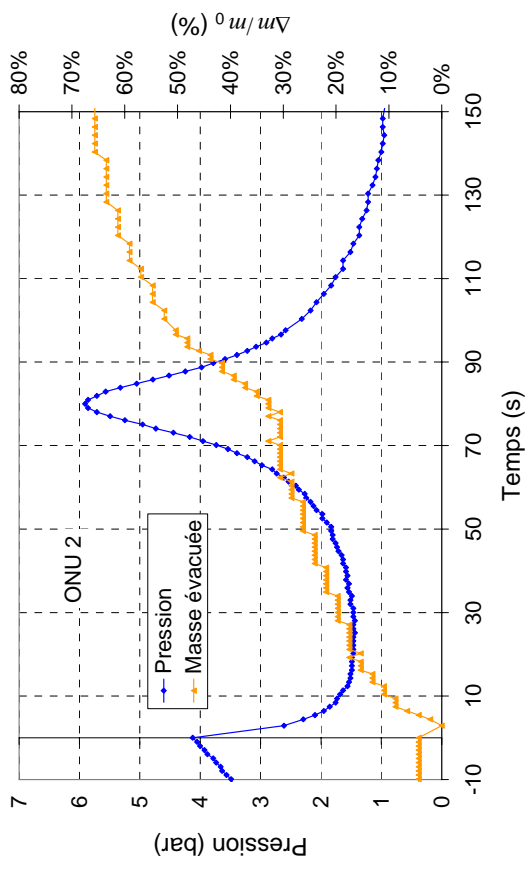


Figure 100 : Essais en réacteur ONU 10 litres : historiques de pression et de masse évacuée

La Figure 99 montre que la fraction de la masse initiale évacuée à la fin de l'essai ($(\Delta m/m_0)_{\text{total}}$) ne varie pas avec A/V. Globalement la masse totale évacuée est plus importante en réacteur ONU 10 litres (70%) qu'avec la maquette à 0,1 litre (50%). Cela confirme qu'il n'y a pas de similitude hydrodynamique au niveau du « level swell » dans le réacteur aux deux échelles (V.1.3.1). La réalisation d'essai d'emballement à plus grande échelle entraîne une masse évacuée plus importante. Cela n'est pas visible quand on observe la fraction de masse réactionnelle évacuée au turnaround.

V.2.2.5 Historiques de masse évacuée

La Figure 100 montre les historiques de pression et de masse évacuée pour les essais en réacteur ONU 10 litres. Les essais ONU 3 et ONU 4 sont des essais de **Type I** (selon la classification réalisée en C.II.3.5.2) : les deuxièmes pics de pression sont peu élevés (3,12 bar et 1,61 bar respectivement) et la masse réactionnelle est évacuée dès l'ouverture de la ligne d'évent jusqu'à au moins la fin du deuxième pic de pression (idem essais F et G).

L'essai ONU 2 est de **Type II**. En effet, de la masse réactionnelle est évacuée entre l'ouverture de l'évent et le début du deuxième pic. Puis on constate un palier sur la courbe de masse évacuée au turnaround ($P_{\text{max}}=5,9$ bar). Ce palier est plus net que sur les courbes que nous avons obtenues avec la maquette à 0,1 litre. Ils confirment notre interprétation selon laquelle lorsque l'évent de sécurité est assez fermé, l'écoulement à l'évent peut être gazeux pendant « l'ascension » du deuxième pic de pression et jusqu'au turnaround. On retrouve bien à cette échelle les comportements observés avec la maquette à 0,1 litre pour des A/V comparables (essai D et E1).

V.2.2.6 Aspects thermiques

La Figure 101 montre que, encore une fois, les T_{max} obtenues aux deux échelles appartiennent à la même droite. Les essais à grande échelle montrent donc que les températures atteintes dépendent des pressions atteintes dans le réacteur comme à l'échelle de la maquette à 0,1 litre. De même, la Figure 102 montre que les essais en réacteur ONU se placent sur la courbe de corrélation des grandeurs P_{max} et $T_{P_{\text{max}}}$ qui a été tracée pour l'ensemble des essais réalisés avec la maquette à 0,1 litre (Figure 60).

La Figure 103 montre que la vitesse de montée en température jusqu'à l'ouverture de l'évent est bien reproductible pour les mesures en réacteur ONU 10 litres. On constate comme pour la maquette à 0,1 litres (Figure 48) qu'il y a un décrochage des dT/dt après l'ouverture de

l'évent. De même, plus A/V diminue, plus on atteint des dT/dt élevés. C'est ce que confirme la Figure 104. On peut également y voir que les $(dT/dt)_{\max}$ atteints avec la maquette à 0,1 litre sont supérieurs à ceux obtenus en réacteur ONU 10 litres. Cela voudrait dire que la réaction a été plus violente à petite échelle qu'à grande échelle !

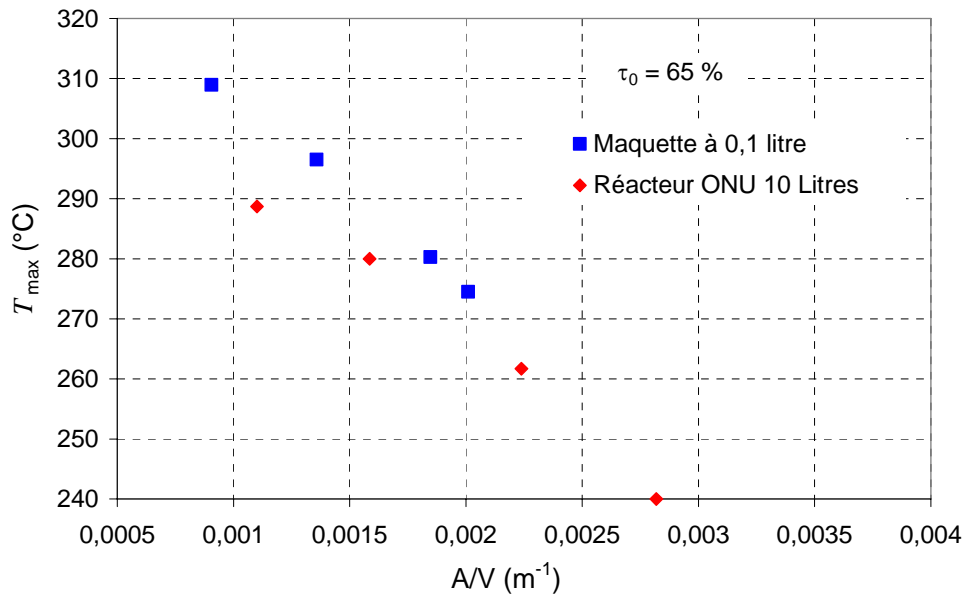


Figure 101 : Confrontation maquette 0,1 litre / réacteur ONU 10 litres : $T_{\max} = f(A/V)$

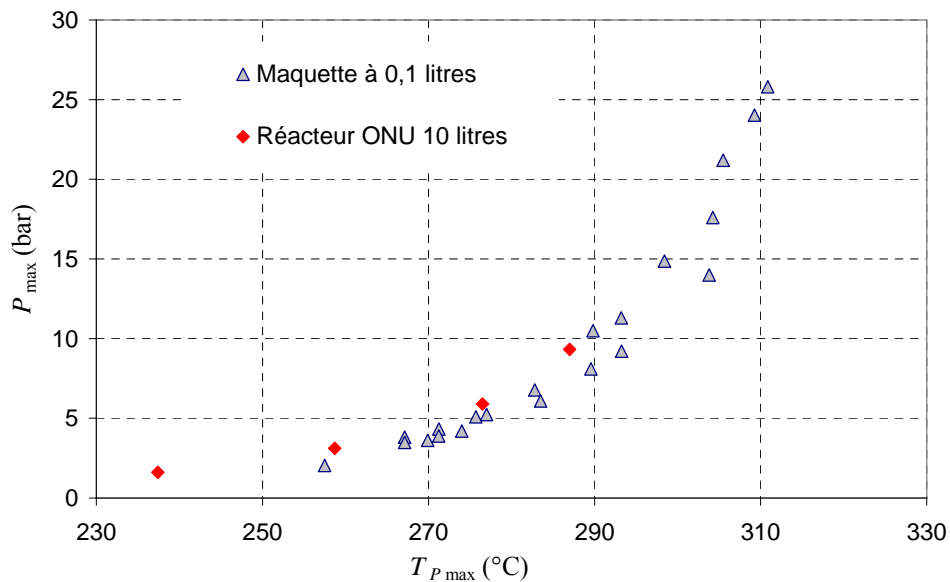


Figure 102 : Comparaison maquette à 0,1 litre et Réacteur ONU 10 litres : $P_{\max} = f(T_{P_{\max}})$

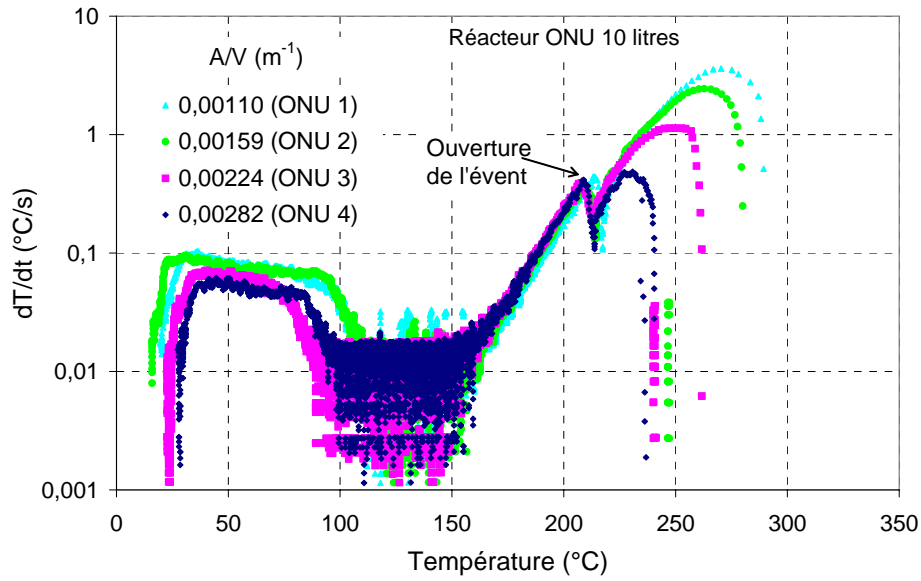


Figure 103 : Essais en réacteur ONU 10 litres : $dT/dt = f(T)$

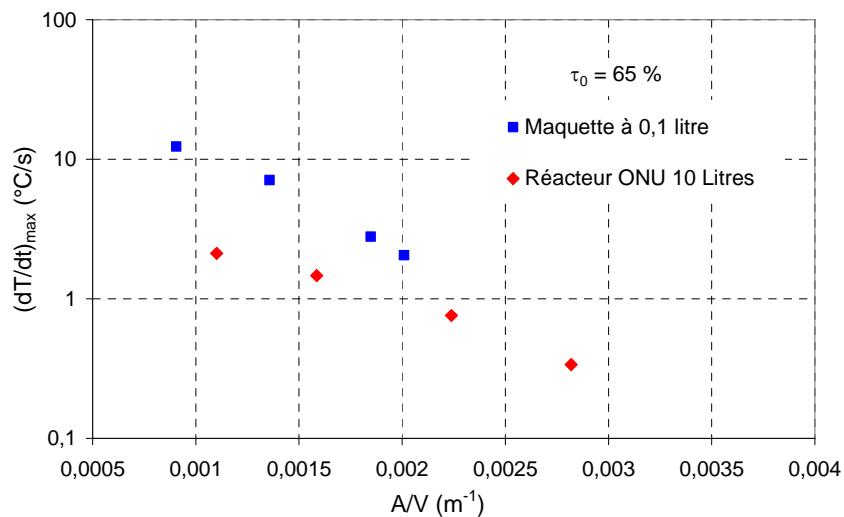


Figure 104 : Confrontation maquette 0,1 litre / réacteur ONU 10 litres : $(dT/dt)_{\max} = f(A/V)$

V.2.2.7 Pression maximale atteinte : P_{\max}

La Figure 105 montre les pressions maximales atteintes au second pic (P_{\max}) aux deux échelles.

Les P_{\max} obtenues se placent presque²¹ sur la même courbe. **Cela nous indique que l'utilisation de la maquette à 0,1 litre pour déterminer l'aire de l'événement est correcte !**

²¹ Les A/V obtenus avec la maquette à 0,1 litre sont légèrement plus élevés que ceux obtenus avec le réacteur ONU 10 litre (de 10 à 20%).

Pour l'essai ONU 1 la pression a pu atteindre 9,32 bar avant l'ouverture involontaire de la vanne de vidange du réacteur. P_{\max} pour cet essai aurait du être plus important.

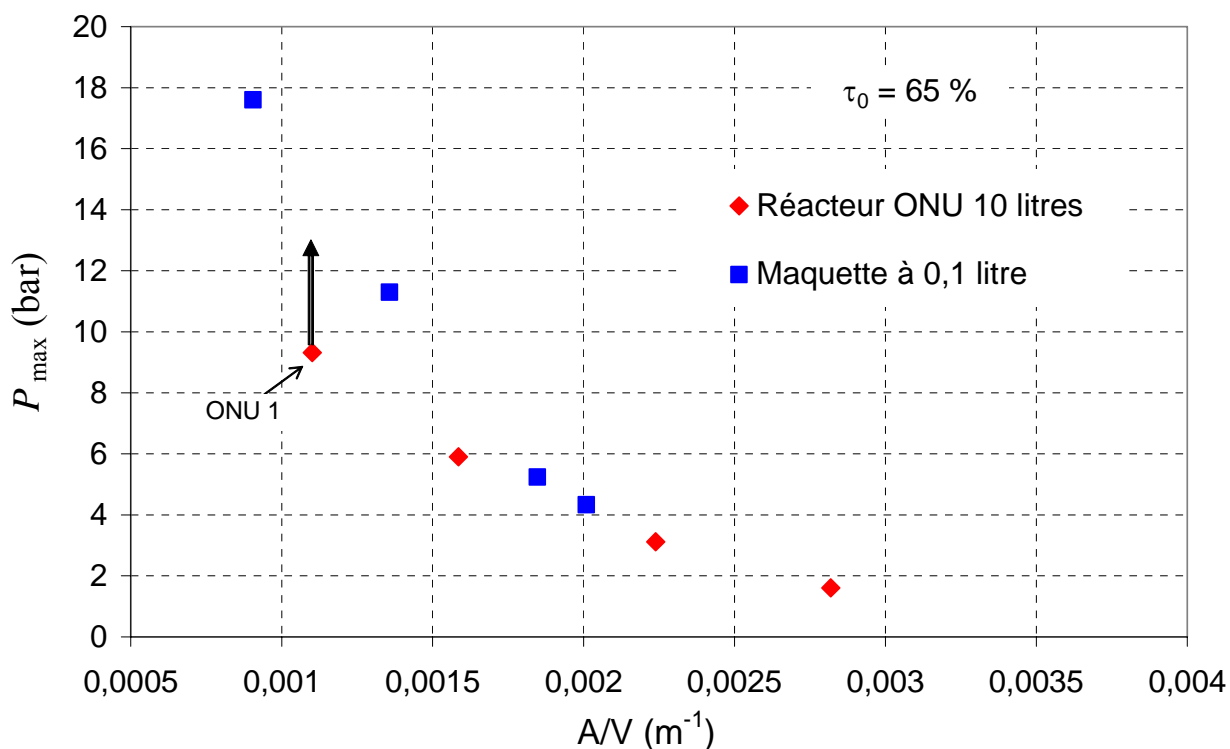


Figure 105 : Confrontation maquette 0,1 litre / réacteur ONU 10 litres : $P_{\max} = f(A/V)$

V.3 Conclusion sur la validité de la méthode

L'analyse de la maquette à 0,1 litre sous l'angle de l'extrapolation à grande échelle nous a permis d'identifier des facteurs qui pourraient la rendre surdimensionnée : essentiellement l'hydrodynamique. En effet, la similitude hydrodynamique n'est pas réalisable à cause des différences de volume réactionnel mis en jeu à grande et à petite échelle mais l'effet de cet écart à la similitude permet de rester du côté de la sécurité pour les systèmes non tempérés.

Cette analyse a aussi permis d'identifier des facteurs qui tendent à la rendre sous-dimensionnée, ce qui est plus inquiétant : essentiellement ϕ et les fuites thermiques. Des efforts pour réduire ces fuites ou pour prendre en compte les effets sont souhaitables à l'avenir.

Les essais de validation de la maquette à 0,1 litre sont très encourageants ! Nous avons constaté que :

- les capacités d'évacuation de l'orifice de respiration du réacteur ONU 10 litres sont légèrement supérieures à celles de la ligne de respiration de la maquette à 0,1 litre. Malgré ces différences, les températures à l'ouverture de l'évent obtenues aux deux échelles sont très proches ($208^{\circ}\text{C} < T_{ouv} < 218^{\circ}\text{C}$).
- les courbes $dT/dt = f(T)$ obtenues aux deux échelles se superposent. Cela veut dire que la cinétique de réaction est la même en mode simulation incendie.
- la masse totale évacuée est plus importante en réacteur ONU 10 litres (70%) qu'avec la maquette à 0,1 litre (50%). Cela confirme qu'il n'y a pas de similitude hydrodynamique au niveau du « level swell » dans le réacteur aux deux échelles.
- les $(dT/dt)_{\max}$ sont plus importants avec la maquette à 0,1 litre que pour le réacteur ONU 10 litres. Nous en avons déduit que la réaction a été plus violente à petite échelle.
- les résultats obtenus aux deux échelles sont sensiblement les mêmes en termes de P_{\max} , et de masse évacuée au turnaround.

Les A/V obtenus avec la maquette à 0,1 litre sont légèrement plus élevés que ceux obtenus avec le réacteur ONU 10 litre. Ce côté légèrement surdimensionné est rassurant : il place la maquette 0,1 L du côté de la sécurité. Cela signifie que les facteurs qui auraient pu rendre la maquette à 0,1 litre minorante (fuites thermiques, facteur ϕ) ont moins d'influence que ceux qui tendent à les rendre surdimensionnantes (essentiellement extrapolation hydrodynamique), au moins pour le système que nous avons étudié.

L'outil que nous avons conçu combine les avantages des méthodes DIERS et ONU. En effet, il permet de réaliser des essais en similitude (donc moins surdimensionnants que la méthode DIERS classique) à l'échelle du laboratoire. Les conditions expérimentales sont beaucoup moins lourdes que pour la méthode de type ONU qui, du fait des masses réactionnelles testées (une dizaine de kg au maximum), est très difficile à mettre en œuvre et nécessite des mesures de sécurité particulièrement lourdes (périmètre de sécurité, à faire en zone pyrotechnique).

Une validation complète nécessite de vérifier que la maquette reste surdimensionnante pour une large gamme de systèmes. Dans cette attente, la maquette à 0,1 litre peut assurément être utilisée comme outil d'évaluation préliminaire ou de screening à l'échelle du laboratoire !

CONCLUSION et PERSPECTIVES

Cette thèse a été réalisée avec l'objectif d'améliorer les méthodes de dimensionnement d'évent pour les systèmes non tempérés,. Ceci parce que ces systèmes (en particulier les peroxydes organiques de cette catégorie) n'ont fait l'objet que de peu d'investigations. Le DIERS préconise de les dimensionner comme de purs gassy. La méthode DIERS pour ces derniers est, de plus, réputée très majorante (un facteur 10 est souvent évoqué), même s'il n'existe qu'extrêmement peu d'essais pour étayer cette affirmation.

Nous avons tenté de donner des éléments de solution à ce problème par deux méthodes :

- en mettant au point un **nouvel outil de dimensionnement en similitude** qui présente l'intérêt de travailler à *l'échelle du laboratoire* : la **maquette 0,1 litre**.
- en rassemblant divers éléments qui concourent à la **compréhension du déroulement du blowdown d'un système non tempéré** à travers l'étude de l'un d'entre eux, pris comme modèle : le HPOC 30% m/m dans 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate.

La maquette à 0,1 litre

La maquette à 0,1 litre cherche à reproduire à cette échelle de blowdown tel qu'il se produirait dans le réacteur industriel. La dimension de l'évent nécessaire à l'échelle industrielle est obtenue en conservant le même rapport A/V que pour la maquette (principe de similitude, comme dans le cas du réacteur ONU 10 litres utilisé pour les peroxydes organiques).

Le réacteur est simulé par la cellule d'un calorimètre adiabatique (VSP2 dans notre cas). Cette cellule est munie d'une conduite « blowdown » sur laquelle nous avons monté des vannes à pointeau et des vannes ¼ de tour pour simuler un événement de respiration et un événement de sécurité. Il s'agit d'ajouts simples à partir de matériel commercial standard (peut être réalisé dans n'importe quel laboratoire). Dans son état actuel, la maquette permet de reproduire des blowdown dans la plage suivante :

- $1 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} < A/V < 3,5 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ (pour $V=125 \text{ ml}$)
- $(dP/dt) \leq 10 \text{ bar/s}$
- $\tau_0 \leq 80\%$
- $dT/dt > 0,0083^\circ\text{C/c}$ ($0,5^\circ\text{C/min}$) ou plus pour le système HPOC 30%

Ces limites, ainsi que d'autres problèmes technologiques (vieillesse des vannes à pointeau, comportement aérolitique de la vanne pointeau de la ligne de respiration) devraient pouvoir être dépassées assez facilement à l'avenir. Seuls deux points méritent une attention particulière :

- le contrôle plus poussé de l'évent de respiration parce qu'il contrôle lui même la température à l'ouverture de l'évent,
- la surveillance de l'influence des fuites thermiques induites par l'ajout de la ligne d'évent. Celles-ci peuvent atténuer la violence de la décomposition si la maquette est utilisée trop près du mode adiabatique.

En l'état, il est nécessaire de vérifier qu'elle n'ont que peu d'influence dans le scénario considéré (en comparant un essai en cellule fermée et un essai avec la maquette sans ouverture d'évent). Dans le cas contraire il est nécessaire d'augmenter le flux de chaleur apporté par le calorimètre (simulation incendie) jusqu'à ce que leur influence s'estompe. Cela pourrait amener la maquette à devenir significativement surdimensionnée.

Des décompositions du même système (HPOC 30%) ont été réalisées dans le réacteur ONU 10 litres à l'INERIS, après la fin des nôtres et de manière indépendante. Les historiques de température et de pression observés aux deux échelles sont identiques, aux incertitudes expérimentales près. Les valeurs de A/V obtenues avec notre « maquette » sont très légèrement supérieures (0 à 20%)²² à celles obtenues avec le réacteur ONU (référence reconnue au niveau réglementaire).

Notre maquette est donc un outil de dimensionnement :

- *qui est du côté de la sécurité (qui surdimensionne)*
- *qui ne surdimensionne que très peu*
- *qui peut être réalisé et utilisé dans tout labo où on pratique la calorimétrie adiabatique (contrairement ONU 10 litres)*

Une validation complète nécessite de vérifier que la maquette reste surdimensionnée pour une large gamme de systèmes chimiques. Dans cette attente, la maquette à 0,1 litre peut assurément être utilisée comme outil d'évaluation préliminaire ou de screening à l'échelle du laboratoire donc dans des conditions moins contraignantes que les essais en réacteur ONU 10 litres !

²² En considérant que le coefficient de décharge de l'orifice de sécurité du réacteur INERIS vaut $C_D = 0,6$.
« Supérieures » : signifie que les valeurs préconisées à partir de notre maquette sont du côté de la sécurité.
« très légèrement » : signifie que notre maquette ne surdimensionne que très peu.

Compréhension du déroulement du blowdown d'un système non tempéré

Une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors d'un blowdown passe par l'utilisation de différentes techniques.

Nous avons d'abord réalisé des essais en calorimètre adiabatique VSP2. L'essai en cellule fermée a permis de confirmer la présence de gaz incondensables après l'emballement. Il a aussi mis en évidence que, bien que les constituants du mélange réactionnel de départ aient des températures d'ébullition élevées (très peu de vapeur avant décomposition), les produits de la réaction sont vaporisables, ce qui confère à notre système un caractère hybride.

Les essais en cellule ouverte ont montré que les températures maximales atteintes sont d'autant plus faibles que la pression initiale dans l'enceinte de confinement du VSP2 est faible. Cet abaissement de la température maximale peut être liée à la présence de vapeur (caractère hybride mis en évidence en cellule fermée) mais également à l'augmentation du facteur d'adiabaticité (à cause de la masse évacuée de la cellule ouverte). Il y a donc un risque de mauvaise interprétation de ce type d'essai. En supposant que dans notre cas l'abaissement de la température maximale est dû en grande partie à la présence de vapeur, il peut être exploité pour réduire la taille de l'évent (comme le proposent Creed *et al.* [1990]), même s'il ne s'agit pas d'un phénomène de tempering. Les historiques en pression et en température pour ces essais nous ont mené à conclure que soit notre système n'est pas tempéré, soit il ne l'est que pendant les dernières secondes de l'emballement (tempering tardif et fugace).

L'analyse de nos essais de blowdowns avec la maquette à 0,1 litre a confirmé les tendances précédentes :

- Le comportement général de ce système réactionnel lors d'un blowdown avec la maquette à 0,1 litre rappelle bien celui des systèmes non tempérés (présence de deux pics de pression, la température continue à monter après l'ouverture de l'évent).
- Toutefois la présence de vapeur génère un décrochement de dT/dt à l'ouverture de l'évent de sécurité et atténue la température maximale atteinte (T_{max}), surtout quand A/V est grand et qu'ainsi la pression dans la cellule est faible. La présence de cette vapeur est à l'origine d'une corrélation pression / température au turnaround. Là encore, l'influence de la vapeur se manifeste surtout pendant le deuxième pic de pression, quand la décomposition est bien avancée et la température élevée. Ce qui est compatible avec l'idée que ce sont les produits de décomposition qui sont vaporisables. On peut d'ailleurs se demander s'il

existe des décompositions qui ne génèrent pas de vapeur, et donc des décompositions purement gazogènes...

La confrontation avec un modèle qualitatif purement gassy nous a permis les conclusions suivantes :

- Du point de vue hydrodynamique, lorsque l'évent est grand ouvert, entre les deux pics de pression, la vitesse de production de gaz, les phénomènes d'ébullition (aussi faibles soient ils) et la faible masse volumique de la phase gazeuse mènent au gonflement du mélange réactionnel. Le modèle gassy prévoit que l'évacuation de masse qui en résulte peut être le résultat d'une alternance gaz/diphase. Cette alternance s'explique par la compression du gaz qui a lieu à chaque fois que l'écoulement diphase limite l'évacuation de volume excédentaire. Le comportement réel comporte des constantes de temps (temps de séjour du gaz dans le milieu diphase) qui font que si l'alternance gaz/diphase existe elle doit avoir une fréquence très différente de celle prévue par le modèle. Mais il nous semble probable (au moins envisageable) que ce phénomène ait lieu. Ce phénomène pourrait être augmenté par la présence de vapeur (qui augmente la compressibilité apparente). Le modèle gassy montre que cette alternance ne laisse la place à un écoulement diphase permanent que si la réaction devient assez rapide pour dépasser ce stade.
- Le modèle gassy prédit le passage d'un écoulement diphase à un écoulement purement gazeux au turnaround, ce qui indique que le niveau du mélange réactionnel repasse au dessous de l'évent. Cela s'explique par le fait que la vitesse de production de gaz commence à diminuer au turnaround et par le fait que la pression élevée comprime la phase gazeuse. Nous avons constaté avec la maquette à 0,1 litre que, pour des valeurs de P_{\max} élevées, l'écoulement devient gazeux un peu avant le turnaround (comportement de Type II). Nous pensons que cet écart pourrait venir de ce que le volume de la phase gazeuse serait plus sensible à la pression que dans le modèle, ce qui serait dû à la présence de vapeur.
- Le modèle gassy ne permet pas d'expliquer l'évacuation diphase observée lors de la dépressurisation après le second pic pour nos essais blowdown. C'est donc la présence de vapeur qui doit être invoquée : la température du mélange réactionnel étant élevée, la dépressurisation provoque un écart à l'équilibre liquide vapeur, ce qui entraîne l'ébullition du mélange et ainsi évacuation diphase. L'évacuation diphase lors de la dépressurisation qui suit le second pic serait due essentiellement au phénomène

d'ébullition. La présence gaz dissous qui se désorbent quand la pression baisse pourrait également contribuer à ce phénomène.

Pour résumer ce qui précède, nous pouvons dire que la confrontation entre le modèle gassy et l'observation nous enseigne que, pendant le second pic de pression,

1) l'écoulement à l'évent peut être :

- durablement alterné entre gaz et diphasique
- diphasique (seulement si la réaction est suffisamment raide et/ou la pression faible)
- gazeux au turnaround (voire en permanence si la pression est élevée)

Il en résulte qu'il est délicat de dimensionner systématiquement en supposant l'écoulement gazeux, comme proposé par [Fauske, 2000].

2) la plus grande partie de la matière évacuée après le second pic provient d'un bouillonnement qui ne peut s'expliquer que par une cinétique de vaporisation (voire la libération de gaz dissous).

Autant le modèle gassy permet d'expliquer qualitativement une grande partie du comportement observé autant il est erroné sur le plan quantitatif. Nous avons montré que l'application des formules gassy dans le cas de notre système hybride non tempéré mène à un surdimensionnement « démesuré » (d'au moins 30 fois pour la formule Fauske monophasique et d'au moins 250 fois pour la formule DIERS classique !) par rapport aux aires que nous avons déterminées expérimentalement. Nous avons identifié plusieurs facteurs qui contribuent au surdimensionnement :

- la masse évacuée ; contrairement à ce que nous nous attendions elle n'expliquerait, dans notre cas, qu'un facteur 1,1 à 1,4.
- l'écart entre la vitesse maximale de production de gaz (+ vapeur) réelle et celle évaluée dans le calorimètre adiabatique sous P_{MAP} (facteur 3 environ). La présence de vapeur diminue les températures atteintes, ce qui atténue les vitesses de réaction. Ce facteur peut partiellement être pris en compte et corrigé
- le ralentissement de la réaction dû à l'épuisement des réactifs au moment du turnaround (facteur 2 environ).
- l'évaluation du flux diphasique évacué surtout si l'essai présente une évacuation gaz au turnaround (facteur 4 environ si écoulement gaz).
- enfin, et c'est de loin le principal facteur : le turnaround qui est gouverné par une égalité de débit énergétique autant voire plus que par une égalité de débit volumique.

Une aire d'évent réaliste ne peut résulter que d'une approche dans laquelle le caractère hybride au moment du second pic serait pris en compte.

Perspectives

Les perspectives portent à la fois sur la maquette à 0,1 litre et sur la compréhension améliorée du blowdown des systèmes non tempérés.

Maquette à 0,1 litre

- Nous avons signalé des faiblesses ou des limites technologiques (vieillesse de la ligne de respiration, plages limitées de τ_0 , de A/V et de dP/dt). Ces faiblesses devraient pouvoir être résolues, ces limites repoussées. Certaines le sont déjà par mon successeur.
- Dans le cas d'un système non tempéré, la température dans le réacteur à l'ouverture de l'évent est indépendante de la pression à l'ouverture (contrairement au cas des systèmes tempérés). Elle est contrôlée par l'évent de respiration, auquel on attache généralement une attention limitée. Une réflexion devrait être menée pour déterminer de façon plus précise comment simuler cet événement (réaliser une soupape qui maintient la pression basse jusqu'à une température fixée à l'avance ?)
- L'ajout d'une ligne d'évent introduit des fuites thermiques qui atténuent la violence de la réaction. Peut-être certaines techniques permettraient-elles de limiter cet effet ou de corriger les résultats obtenus ? Cela autoriserait l'utilisation de la maquette dans des conditions plus proches de l'adiabatique ou avec des systèmes générant plus de vapeur.
- Compléter la maquette par une mesure en temps réel du volume de gaz évacué permettra :
 - d'approcher le « taux de vide » α à l'entrée de l'évent. D'où la possibilité peut-être de confronter les modèles pour écoulements à l'évent (HEM...) et la réalité,
 - de fournir des informations pour dimensionner une installation en aval (quench, scrubber, catch tank...). Cet ajout a déjà été réalisé par mon successeur.
 - La maquette à 0,1 litre a été validée en tant qu'outil de dimensionnement grâce à des essais ONU 10 litres avec HPOC 30%. Le même type de confrontation, avec d'autres systèmes non tempérés (avec plus et avec moins de vapeur en particulier), permettrait de conforter cette validation.

Compréhension du blowdown des systèmes non tempérés

Un approfondissement de cette compréhension pourrait passer par une campagne expérimentale du même type que celle que nous avons réalisée avec HPOC 30%, mais avec plusieurs autres systèmes chimiques (différent en particulier par la quantité de vapeur générée). Une telle campagne permettrait :

- de vérifier le caractère général des conclusions que nous avons tirées ci-dessus à partir de HPOC 30% (ou au contraire d'isoler celles qui sont spécifiques),
- et en particulier de confirmer (ou pas) l'importance cruciale de la vapeur au turnaround, même pour des systèmes non tempérés par ailleurs,
- de comparer l'importance relative des divers facteurs de surdimensionnement d'un système à l'autre, et d'essayer de comprendre ce qui gouverne cette importance relative,
- de tenter de proposer une approche (une formule de dimensionnement ?) qui prenne en compte l'influence de cette vapeur.

Références bibliographiques

Alix, P., "Ecoulements diphasiques lors de la vidange de gaz liquéfiés initialement à saturation. Influence de la nature du fluide", *Thèse de Doctorat ENSMSE*, 1997

Burchett, D. K., "Sizing of emergency vents for a runaway polymerization reaction where liquid entrainment is a factor", *Third Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries*, 13/15-13/943, Bâle, Suisse, 1980

Creed, M. J., Fauske, H. K., "An Easy, Inexpensive Approach to the DIERS Procedure", *Chem.Eng.Prog.*, 86, 45-49, 1990

Daubert, T. E., Danner, R. P. , Sibul, H. M. , Stebbins C. C., "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation", Design Institute for Physical Property Data, NSRDS, AIChE, 1989

De Groot, J. J., Groothuizen, T. M., Verhoeff, J., "Safety aspects of organic peroxides in bulk tanks", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 2, 131-138, 1981

Delhaye, J. M., "Les écoulements diphasiques gaz-liquide en conduite", *Entropie*, n°99, 3-25, 1981

DIERS (Site internet), <http://www.iomosaic.com/diersweb/htdocs/aboutus/aboutus.htm>

Etchells, J., Wilday, J., "Workbook for Chemical reactor relief system sizing", HSE Books, 1998

Fauske, H. K., "Revisiting DIERS two phase methodology for reactive system twenty years later", *3rd International symposium on runaway reaction, pressure relief design, and effluent handling*, 295-313, Cincinnati, Ohio, U.S.A., 2005

Fauske, H. K., "Properly size vents for non-reactive and reactive chemicals", *Chem.Eng.Prog.*, 96, 17-29, 2000

Fauske, H. K., "The reactive system screening tool (RSST): An easy, inexpensive approach to the DIERS procedure", *Process Saf.Prog.*, 17, 190-195, 1998

Fauske, H. K., "A message from the president", *FAI Process Safety News*, 3 (1), 3, 1996

Fauske H. K., "Flashing Flows or: Some Practical Guidelines for Emergency Releases", *Plant Oper Prog*, (4), 3, 132-134, 1985b

Fauske, H. K., "Emergency Relief System (ERS) Design", *Chem.Eng.Prog.*, 81, 53-56, 1985a

Fauske, H. K., "Scale-up for Safety Relief of Runaway Reactions", *Plant Oper Prog*, 3, 361-369, 1984

Fauske, H. K.; Grolmes, M. A.; Clare, G. H., "Process Safety Evaluation Applying DIERS Methodology To Existing Plant Operations", *Plant Oper Prog*, 8 (1), 19-24, 1989

Fisher, H. G.; Forest, H. S.; Grossel, S. S.; Huff, J. E.; Muller, A. R.; Noronha, J. A.; Shaw, D. A.; Tilley, B. J., "Emergency relief system design using DIERS Technology The DIERS project manual", AICHE, 1992.

Fletcher, B., "Flashing flow through orifices and pipes", *Chem.Eng.Prog.*, 76-81, 1984

Franck-Kamenetski, D. A., "Diffusion and heat exchange in chemical kinetics", Princeton University Press, 1955

Friedel, L.; Korfmann, S., "Predictive accuracy of simplified vent area sizing methods for the case of thermal runaway reactions", *J Loss Prev Process Ind* , 13, 125-152, 2000

Gustin, J. L., "Calculs d'événements : méthodes du DIERS Systèmes à forte pression de vapeur", *Techniques de l'ingénieur*, vol SE2, SE 5 041, 1-18, 2006

Gustin, J. L., "Management des risques chimiques : explosion en phase condensée", *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, vol. J4, J 3 896, 1-26, 2002

Hare, J. A.; Adams, W. D., "Evaluation of the United Nations vent sizing method for organic peroxide portable tanks", *Proceeding of IChemE Hazards XVI symposium N°48*, 133-146, 2001

Harmon, G. W., Martin, H. A., "Sizing rupture discs for vessels containing monomers", *Preprint 58a, 67th Nat. Meeting AICHE*, 4, 95-103, 1970

Idelchik I. E., "Handbook of Hydraulic Resistance", 3rd Edition, Begell House, 1994

Kevorkov, L. R.; Lutovinov, S. Z.; Tikhonenko, L. K., "Influence of the scale factor on the critical discharges of saturated water from straight tubes with a sharp inlet edge", *Thermal Engineering*, 24(7), 58-61, 1977

Laurent, A., "Sécurité des procédés chimiques - Connaissances de base et méthodes d'analyse de risques", TEC & DOC Lavoisier, 2003

Leung, J. C., "Chemical Process relief Design seminar", Ecole des Mines de Saint-Étienne, 2003

Leung, J. C., "Easily size relief devices and piping for two-phase flow", *Chem.Eng.Prog.*, 92, 28-50, 1996

Leung, J. C., "Venting of Runaway Reactions with Gas Generation", *AICHE J*, 38, 723-732, 1992

Leung, J. C., "A Generalized Correlation for Two-Phase Non Flashing Homogeneous Choked Flow", *J.Heat Transf. – Trans. ASME*, 112, 528-530, 1990,

Leung J. C., Fauske H. K., Runaway System Characterization and Vent sizing Based on DIERS Methology, *Plant Oper Prog*, Vol. 6. n°2 ; pp.77-83, 1987

Leung, J. C., "A Generalized Correlation for One-component Homogeneous Equilibrium Flashing Choked Flow", *AICHE J.*, 32(10), 1743-1746, 1986b

Leung, J. C., "Simplified Vent Sizing Equations for Emergency Relief Requirements in Reactors and Storage Vessels", *AICHE J.*, 32 (10), 1622-1634. 1986a

Leung, J. C., "Simplified Vent Sizing Methods Incorporating Two-Phase Flow"*International Symposium on Runaway Reactions and Pressure Relief Design*, 200-236, Boston, Massachussets, 1995

Leung, J. C.; Epstein, M., "A Generalized Correlation for 2-Phase Non-flashing Homogeneous Choked Flow", *J.Heat Transf.-Trans.ASME*, 112, 528-530, 1990

Levin, M. E.; Gonzales, N. O.; Zimmerman, L. W. ; Yang, J., "Kinetics of acid-catalyzed cleavage of cumene hydroperoxide.", *J. Hazard. Mater.*, 130, 88-106, 2006

Marviken Full Scale Critical Flow Tests (The), Third series. Results from test 24 Joint Reactor Safety Experiments in the Marviken Power Station Sweden, 1979

Miao, T. K.; Shu, C. M.; Peng, D.; Shyu, M. L., "Thermal Hazard Analysis for cumene hydroperoxide by DSC and TAM", " *Proceedings of the 30th North American Thermal Analysis Society (NATAS) Conference*, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 448-454, 2002

Noguera, C., "Dimensionnement d'événements _ Calorimètre VSP2 _ Utilisation - adiabaticité - limites - sensibilité aux conditions initiales", *Mémoire de stage de fin d'étude réalisé à l'ENSMSE*, 2005

Ogasawara, H., "A theoretical approach to two-phase critical flow. 4th report: Experiments on saturated water discharging through long tubes", *bulletin of A.S.M.E.*, 12 (52), 837-846, 1969

Schecker, H.-G., & Schröder, N., *Private communication.* Wilhelm-Jost-Institut e.V., Hamm, 1997

Schuurman P, "Trigonox 21 = bis(3,5,5-trimethyl hexanoyl = Tx21)", *Private communication to HSL*, 2000

Schuurman, P., "Trigonox 21 = bis(3,5,5-trimethyl hexanoyl = Tx21)", *Private communication to HSL*, 2000

Schuurman, P., "Bulk experiment bis(3,5,5-trimethyl hexanoyl) peroxide 37.5 %w/w in isododecane", *Private communication to HSL*, 1996

Schuurman, P.; Wakker, J. P., "Emergency relief sizing of organic peroxide tank – container by venting tests", *OECD-IGUS EOS Meeting*, Boston, 1994

Semenov, N. N. *Z. Phys Chem*, 48 : 571, 1928

Semenov N. I. et Kosterin S. I. , "Results of studying the speed of sound in moving gas-liquid systems", *Teploenergetika*, vol. 11 (6) : 44051, 1964

Singh, J., "Vent Sizing for Gas-Generating Runaway Reactions", *J Loss Prev Process Ind.*, 7, 481-491, 1994

Tangren, R. F.; Hodge, C. H.; Seifert, H. S., "Compressibility Effects in Two-Phase Flow", *J. Appl. Phys.*, 20, 637-645, 1949

Testa, D., "Vent sizing for non tempered ("gassy" or "hybrid") systems: Influence of vented mass on vent size. Development of an experimental set-up for both "similitude sizing" and vented mass measurement", *Mémoire de stage de fin d'étude réalisé à l'ENSMSE*, 2005

Van Der Akker; Bond, W. M., "Discharges of saturated and superheated liquids from pressure vessels. Prediction of homogeneous choked two-phase flow through pipes", *IChemE symposium series N°85*, 91-108, 1984

Véchet, L.; Bigot, J. P., "Dimensionnement d'évent pour systèmes non tempérés (gazogènes ou hybrides)", *Rapport de l'ENSMSE à l'INERIS*, 2005

Wakker, J. P.; De Groot, J. J., "Venting of decomposition of energetic liquids using a bottom vent" 1996, *Proceeding of Process plant and safety symposium*, AIChE, Vol 2, p 55-71, 1996

Waldram, S. P., "Toll manufacturing: Rapid assessment or reactor relief systems for exothermic batch reactions", *IChemE Symposium Series N°134*, 525-539, 1994

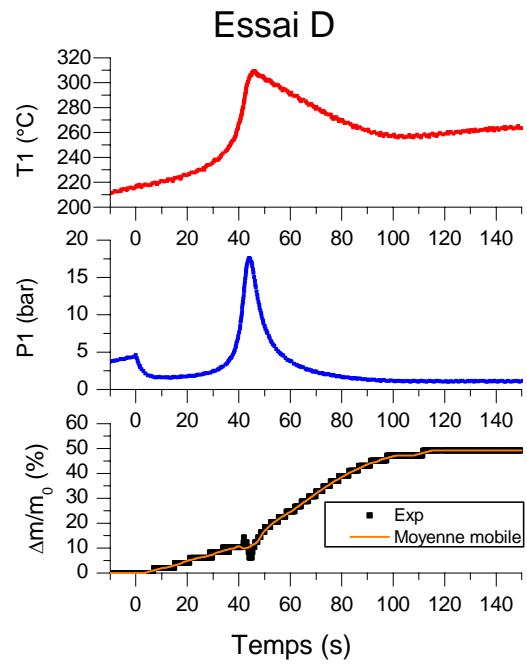
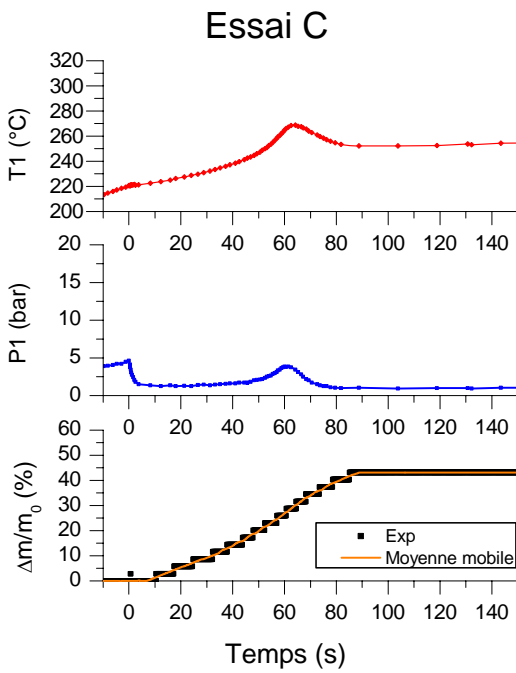
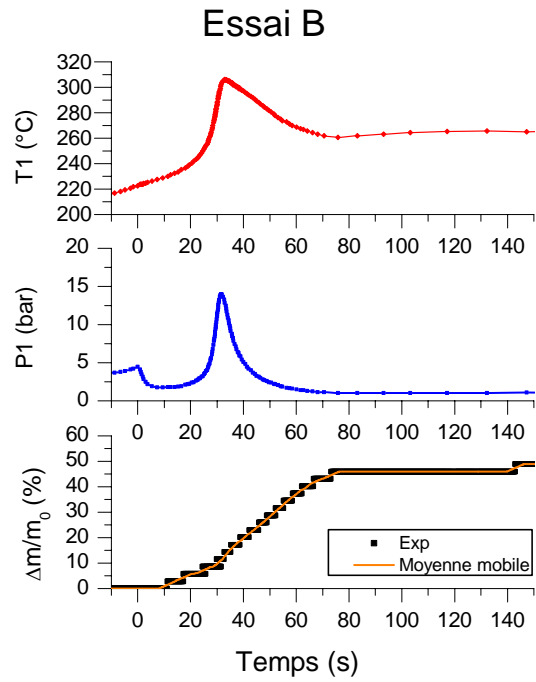
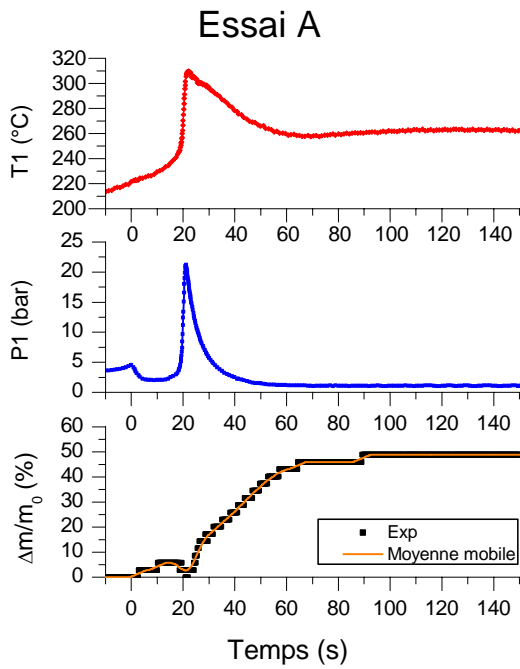
Wallis G. B., "One dimensional Two-Phase Flow", McGraw-Hill Book Company, 1969

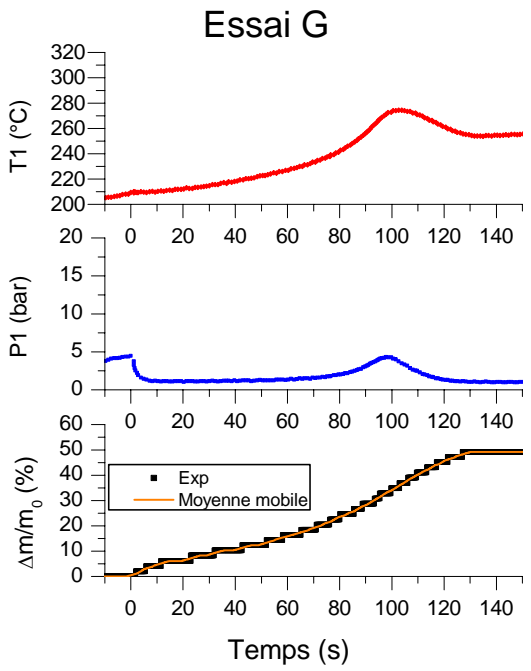
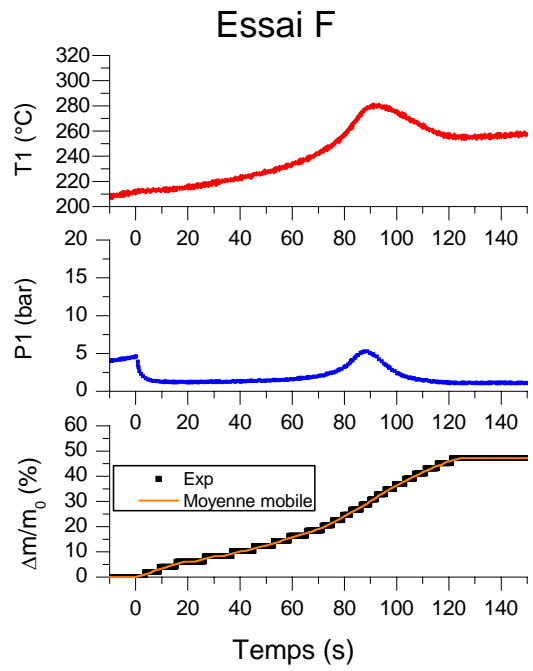
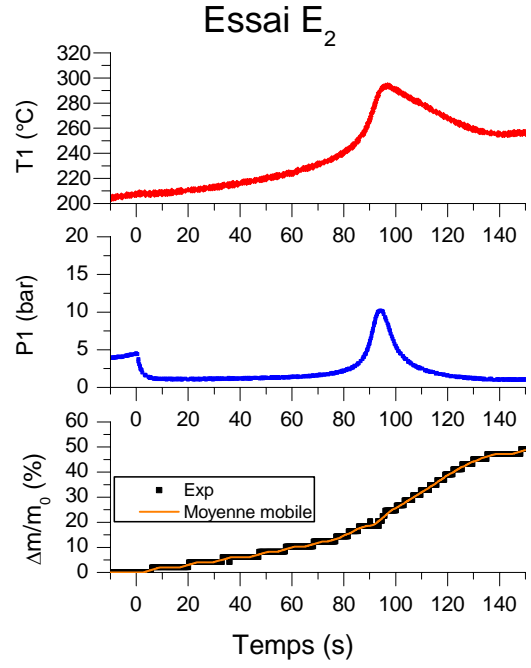
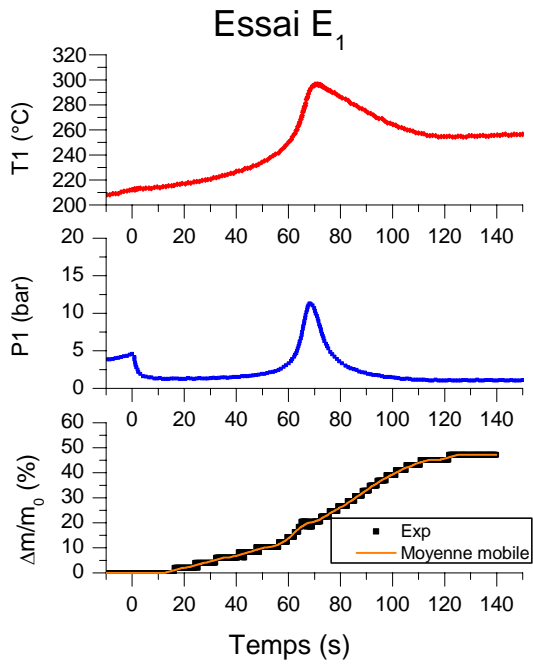
Wilday, J.; Singh, J.; Cliffe, K., "Development of a dynamic model for pressure relief of gas generating chemical reactions", *IChemE Symposium Series No.141*, 523-536, 1997

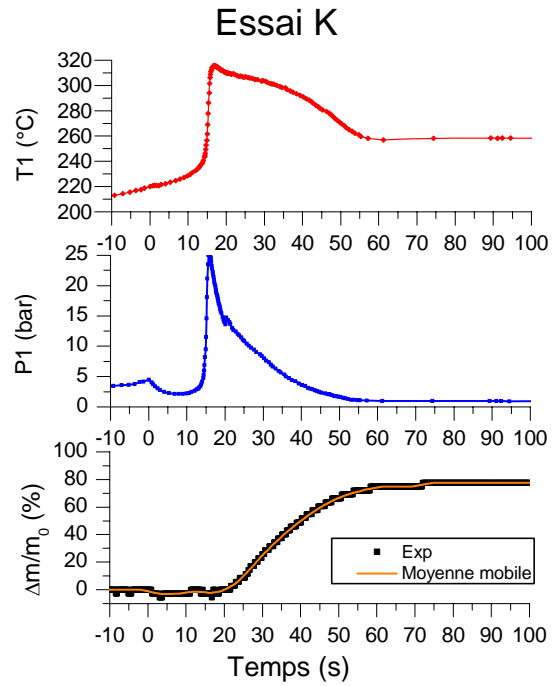
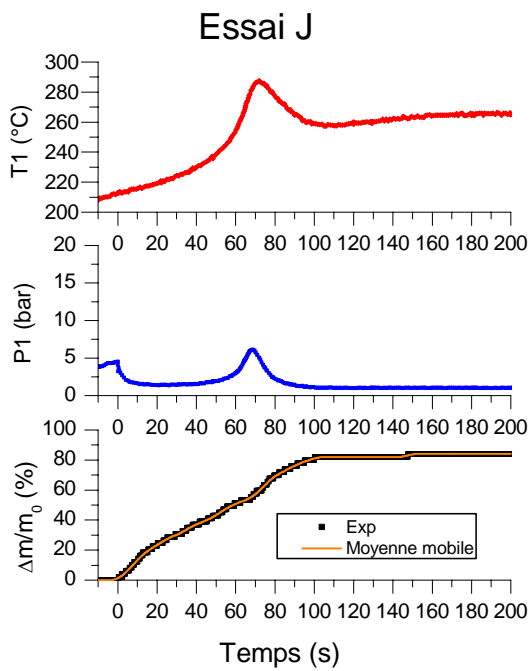
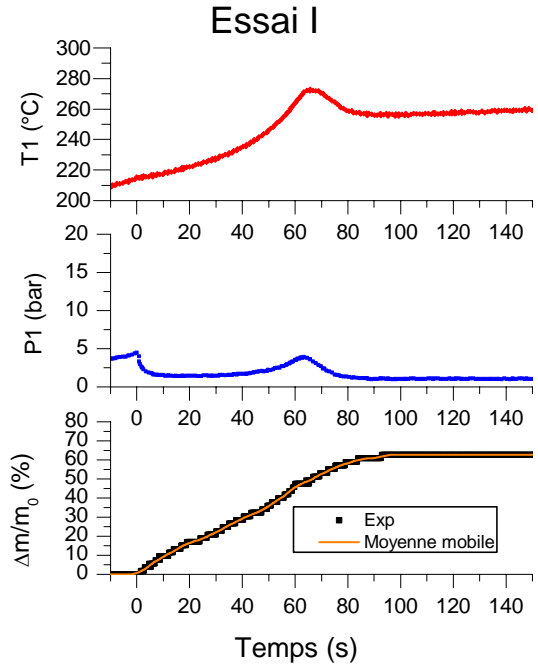
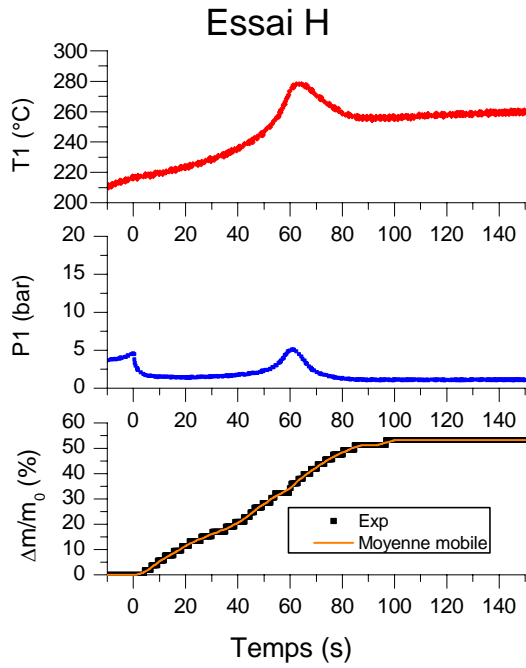
Zuber, N.; Findlay, J. A., "Average volumetric concentration in two-phase flow system", *J.Heat Transf.-Trans.ASME*, 453-468, 1965

Annexe.I Essais avec la maquette à 0,1 litre

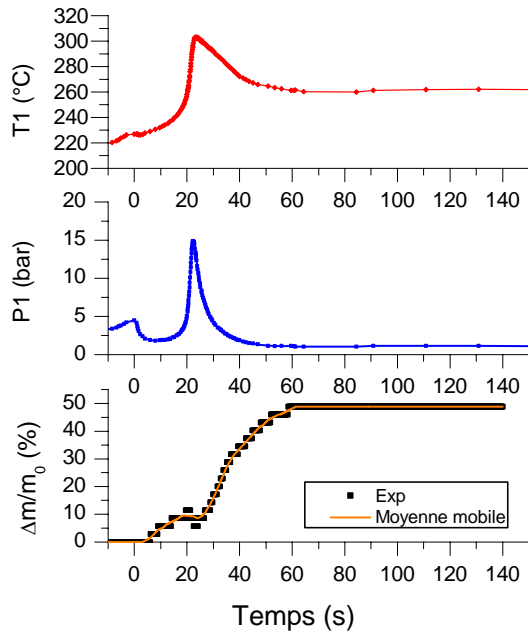
L'origine des temps correspond à l'ouverture de la ligne d'évent.



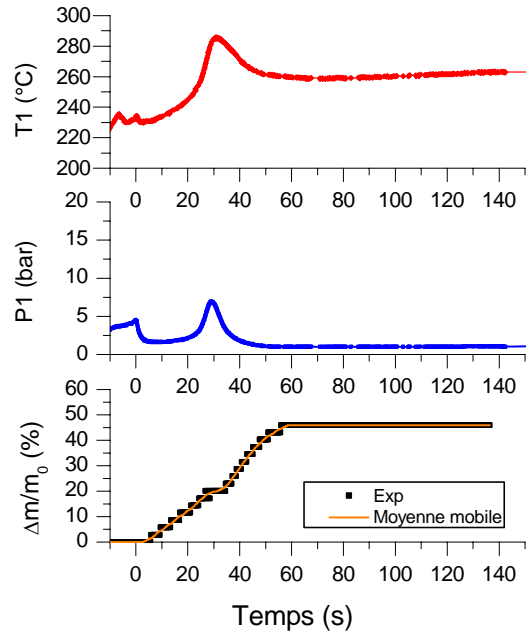




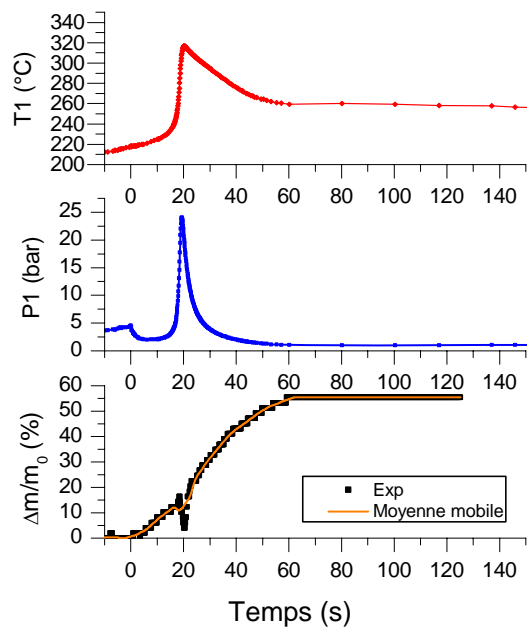
Essai L



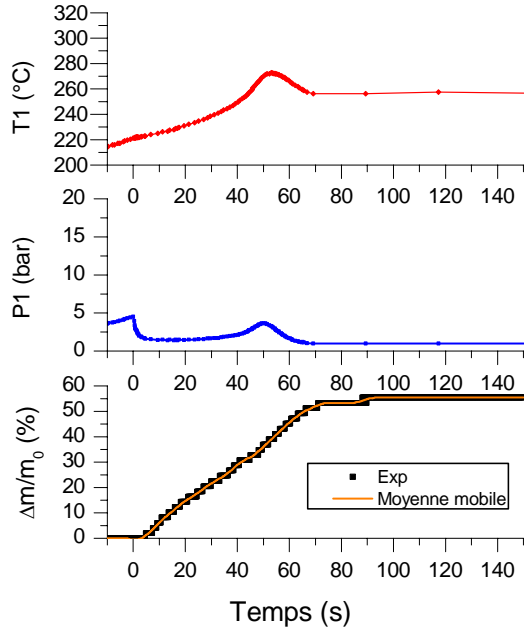
Essai M



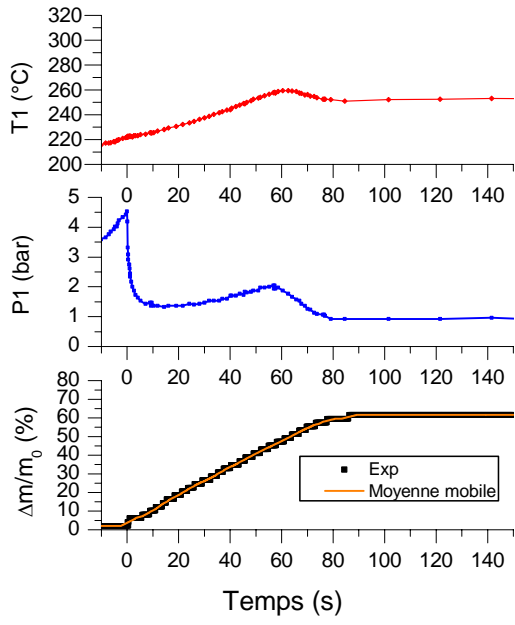
Essai N



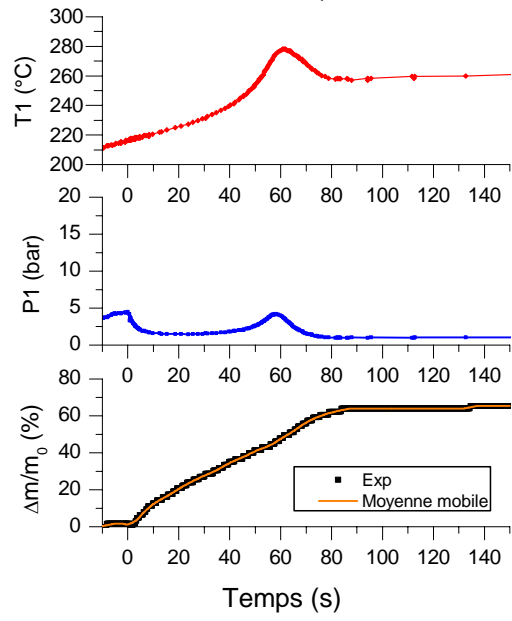
Essai O



Essai P



Essai Q



Nom	τ_0	V	A/V événement de sécurité équivalent	Réglage vanne pointeau ligne de respiration	m_0	P_{max}	T_{max}	T_{ouv}	T_{Pmax}	Δt	$(dT/dt)_{max}$	$(dP/dt)_{max}$	$(\Delta m/m_0)_{totale}$	$(\Delta m/m_0)_{Pmax}$	
															m^{-1}
A	52,8%	110×10^{-6}	$1,03 \times 10^{-3}$	3/8	$56,4 \times 10^{-3}$	21,20	309,0	221,6	305,5	21,0	36,8	11,90	48,6%	2,8%	
B	46,4%		$1,10 \times 10^{-3}$			14,00	306,2	223,9	303,8	27,4	12,0	2,95		48,9%	11,5%
C			$2,01 \times 10^{-3}$			3,83	268,7	221,7	267,1	59,4	2,1	0,21		48,9%	28,8%
D	65,0%	125×10^{-6}	$9,05 \times 10^{-4}$	< 3/8	$79,0 \times 10^{-3}$	17,60	309,0	217,0	304,2	44,5	12,3	3,51	51,3%	14,4%	
E1			$1,36 \times 10^{-3}$			11,30	296,5	212,8	293,2	69,0	7,1	1,59		49,2%	22,6%
E2						10,22	294,3	209,0	289,8	95,0	6,4	1,40		49,3%	20,5%
F			$1,85 \times 10^{-3}$	3/8	$85,3 \times 10^{-3}$	5,24	280,3	212,4	277,0	88,8	2,8	0,33	45,1%	24,6%	
G			$2,01 \times 10^{-3}$			4,33	274,5	209,6	271,3	97,8	2,1	0,18		51,3%	33,4%
H			$2,43 \times 10^{-3}$			5,10	278,1	217,8	275,7	60,6	3,9	0,47		53,2%	36,1%

Essais HPOC 30% m/m avec la maquette à 0,1 litre : principales informations

Nom	τ_0	V	A/V événement de sécurité équivalent	Réglage vanne pointeau ligne de respiration	m_0	P_{\max}	T_{\max}	T_{ouv}	$T_{P_{\max}}$	Δt	$(dT/dt)_{\max}$	$(dP/dt)_{\max}$	$(\Delta m/m_0)_{\text{totale}}$	$(\Delta m/m_0)_{P_{\max}}$
		m ³	m ⁻¹	nombre de tour	kg	bar	°C	°C	°C	sec	°C/s	bar/s		
I	67,7%	135x10 ⁻⁶	2,64 x 10 ⁻³	3/8	88,8x10 ⁻³	3,89	273,0	214,8	271,2	63,6	2,2	0,18	62,0%	45,6%
J	80,0%		2,43 x 10 ⁻³		105x10 ⁻³	6,08	287,5	213,6	283,5	69,0	4,0	0,49	61,7%	41,7%
K	52,7%	110x10 ⁻⁶		1/2	56,4x10 ⁻³	25,80	315,9	219,9	310,9	15,9	52,8	17,90	77,6%	0,00%
L	46,4%	125x10 ⁻⁶		3/8		14,87	302,9	226,9	298,4	22,6	21,0	5,71	48,8%	13,5%
M						6,78	284,9	233,2	282,8	29,4	7,3	1,16	46,0%	20,1%
N	73,8%	110x10 ⁻⁶				79,0x10 ⁻³	24,03	316,7	218,5	309,2	19,2	39,8	12,83	53,3%
O	64,9%	125x10 ⁻⁶			3,62		272,6	221,6	269,9	50,4	2,4	0,20	57,4%	34,8%
P	65,0%				2,04		259,3	222,2	257,5	57,6	0,8	0,02	59,5%	43,0%
Q	83,5%				101x10 ⁻³		4,20	278,2	217,3	274,0	58,2	2,9	0,25	63,8%

Essais HPOC 30% m/m avec la maquette à 0,1 litre : principales informations

Annexe.II Mesures calorimétriques réalisées à l'INERIS

Annexe.II.1 Calorimètre C80

➤ Mesure du Cp

Trois essais ont été effectués en calorimètre isotherme C80 avec le mélange réactionnel 30% de HPOC dans 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate. Les masses des échantillons testés sont :

- C80-308 : 0,1133 mg
- C80-309 : 1,0083 g
- C80-310 : 2,0146 g

La programmation de température est la suivante :

- chauffage de 30°C à 40°C à 0,5 °C/min.
- palier de température à 40°C pendant 4 h
- chauffage de 40°C à 45°C à 0,5 °C/min. (calcul du Cp en chauffage)
- palier de température à 45°C pendant 4 h
- refroidissement de 45°C à 40°C à 0,5 °C/min (calcul du Cp en refroidissement)
- palier de température à 40°C pendant 4h
- refroidissement à 30°C

Pour mesurer le C_p du mélange réactionnel l'essai C80-308 sert de référence. Les flux mesurés pour l'essai C80-308 (0,1133 g) sont soustraits à ceux mesurés pour les essais C80-309 (1,0083 g) et C80-310 (2,0146 g).

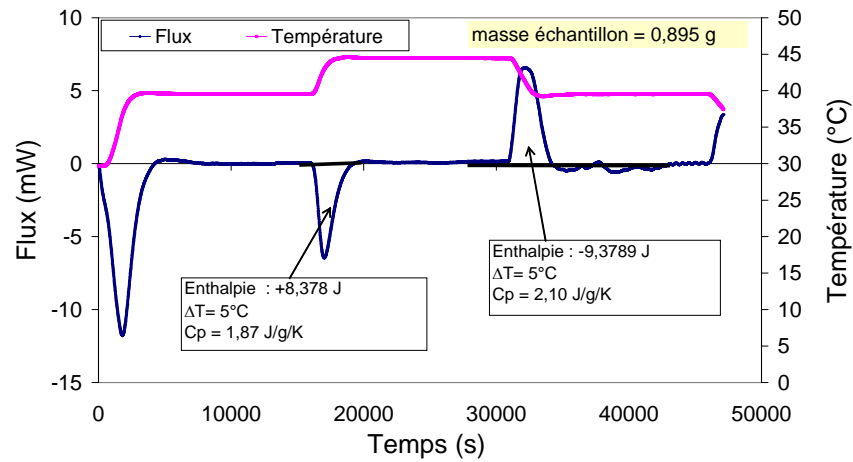
Cela permet de déterminer le C_p pour deux masses réactionnelles : $1,00835 \text{ g} - 0,1133 \text{ g} = 0,8950 \text{ g}$ et $2,01463 \text{ g} - 0,1133 \text{ g} = 1,9013 \text{ g}$.

Le tableau et les figures ci-dessous montrent les valeurs de C_p obtenues en chauffage et en refroidissement pour ces deux masses réactionnelles.

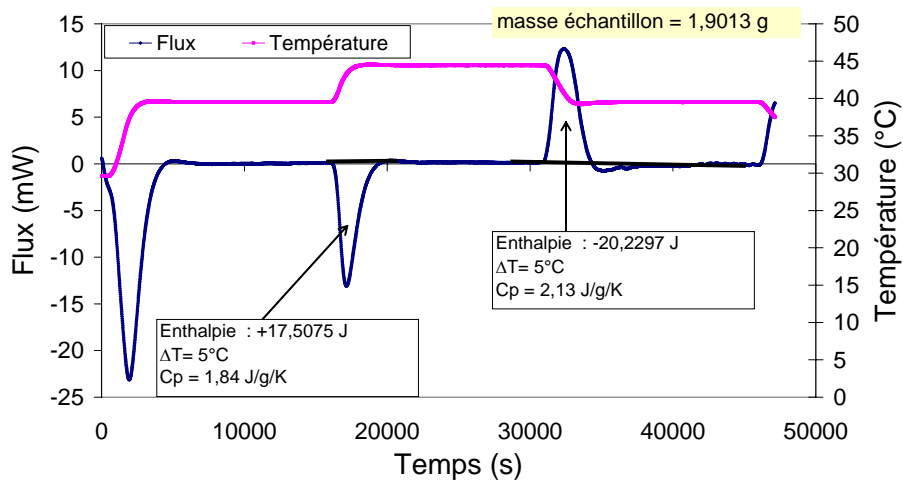
On en déduit qu'avant la réaction de décomposition le mélange réactionnel a un C_p moyen de 1,985 J/g.K.

		Masse de l'échantillon	
		0,895 g	1,9013
Cp à 42°C (J/g/K)	En chauffage	1,87	1,84
	En refroidissement	2,10	2,13
	moyen	1,985	1,985

Courbe résultant de la soustraction des signaux des essais C80-309 (1,0083 g) et C80-308 (0,1133 g)

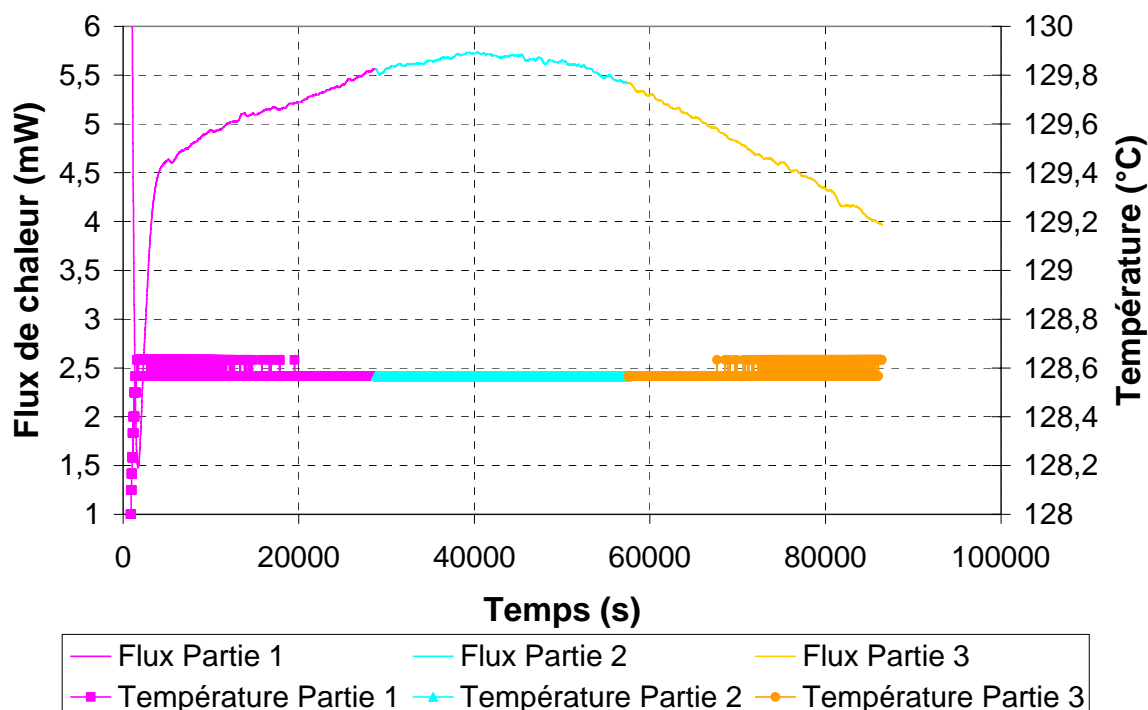


Courbe résultant de la soustraction des signaux des essais C80-310 (2,0146 g) et C80-308 (0,1133 g)



➤ **Mise en évidence du caractère autocatalytique**

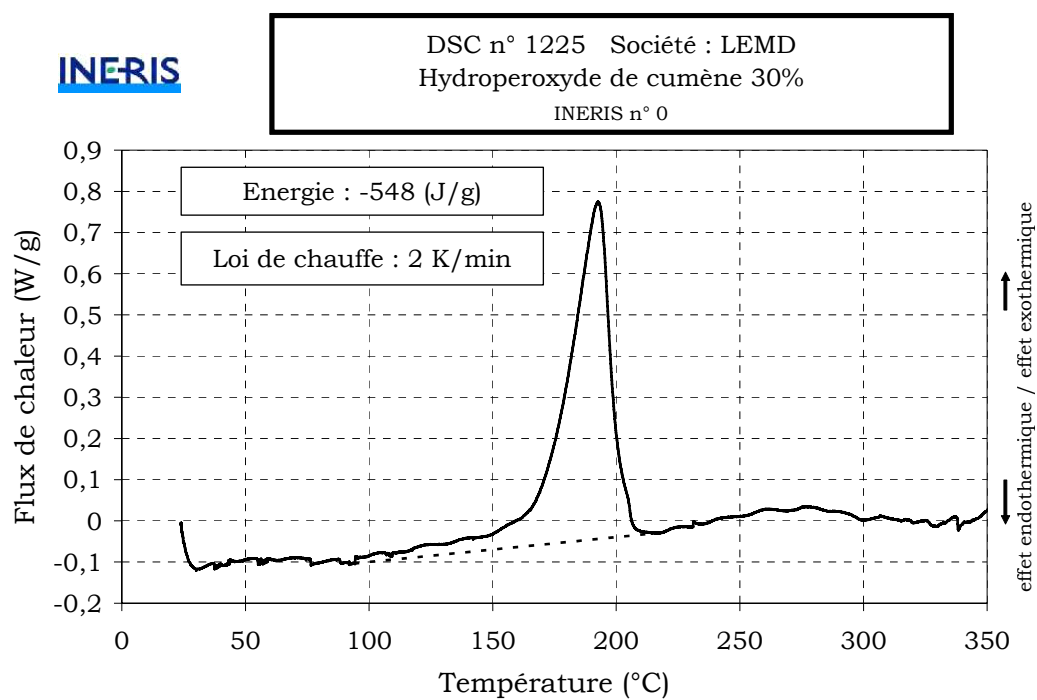
La réaction de décomposition isotherme, à 128°C, d'une solution de 30% HPOC dans 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate a été réalisée en calorimètre C80. La forme en cloche de la courbe flux de chaleur = f(t) confirme que le système a un comportement autocatalytique, comme observé dans la littérature (C.II.1.1.2).



Annexe.II.2 DSC

Un essai de décomposition d'une solution de 30% HPOC dans 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate a été réalisé en DSC. Une loi de chauffe de 2 K/min est appliquée. L'enthalpie de réaction déduite de cet essai est de 548000 J/kg.

état de l'échantillon :	liquide
masse de l'échantillon (mg) :	8,92
creuset :	Inox
couvercle :	serti
joint :	Ni
loi de chauffe (K/min) :	2
Energie (J/g) :	-548



Annexe.III Calculs utilisés

Annexe.III.1 Calcul de $\bar{\alpha}_{DES}$ réalisé en C.II.1.2.1

Un bilan matière sur la phase gaz dans une petite tranche dz du réacteur permet d'exprimer le débit de gaz produit par la réaction dans dz :

$$\frac{dj_g}{dz} = \dot{m}_g \frac{\rho_l}{\rho_g} (1 - \alpha)$$

On obtient $j_{g\infty}$ (flux volumique de gaz en haut du réacteur) en intégrant la relation précédente sur la hauteur totale occupée par le mélange diphasique dont la surface supérieure est libre (H) :

$$j_{g\infty} = \dot{m}_g \frac{\rho_l}{\rho_g} \int_0^H (1 - \alpha) dz = \dot{m}_g \frac{\rho_l}{\rho_g} H (1 - \bar{\alpha}_{DES})$$

En reprenant les corrélations valables pour un système churn turbulent (A.III.2.2.2), nous obtenons :

$$\frac{j_{g\infty}}{u_\infty} = \frac{2\bar{\alpha}_{DES}}{(1 - C_0\bar{\alpha}_{DES})}$$

$$j_{g\infty} = \dot{m}_g \frac{\rho_l}{\rho_g} H (1 - \bar{\alpha}_{DES}) = \frac{2\bar{\alpha}_{DES}}{(1 - C_0\bar{\alpha}_{DES})} u_\infty$$

En exprimant $H=V/A_R$ et en prenant $C_0=1,5$, nous avons :

$$\frac{\dot{m}_g V \rho_l (1 - \bar{\alpha}_{DES})}{\rho_g u_\infty A_R} = \frac{2\bar{\alpha}_{DES}}{1 - 1,5\bar{\alpha}_{DES}}$$

Cette relation est équivalente à celle de Fauske [2005] :

$$\frac{V(1 - \bar{\alpha}_{DES})\rho_l}{m_t} \frac{V_e}{P_{\max}} \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max} = \frac{2\bar{\alpha}_{DES}}{1 - 1,5\bar{\alpha}_{DES}} u_\infty A_R$$

V = volume du réacteur (m^3),

ρ_l = masse volumique du liquide ($kg\ m^{-3}$)

m_t = masse de l'échantillon en ARSST (kg)

A_R = section du réacteur (m^2)

P_{\max} : pression maximale au turnaround (psi)

u_∞ : vitesse terminale (m/s)

$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ = vitesse maximale de montée en pression dans le ARSST (psi/s)

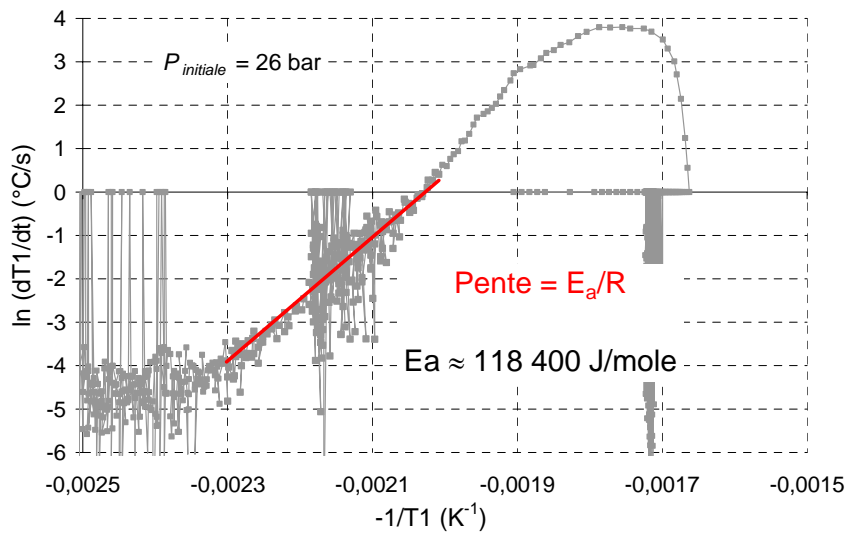
V_e = volume de l'enceinte de confinement du ARSST (m^3)

Annexe.III.2 Calcul de l'énergie d'activation

Nous avons exploité l'essai en VSP2 cellule ouverte sous $P_{initiale} = 26$ bar pour déterminer une valeur approchée de l'énergie d'activation de notre système.

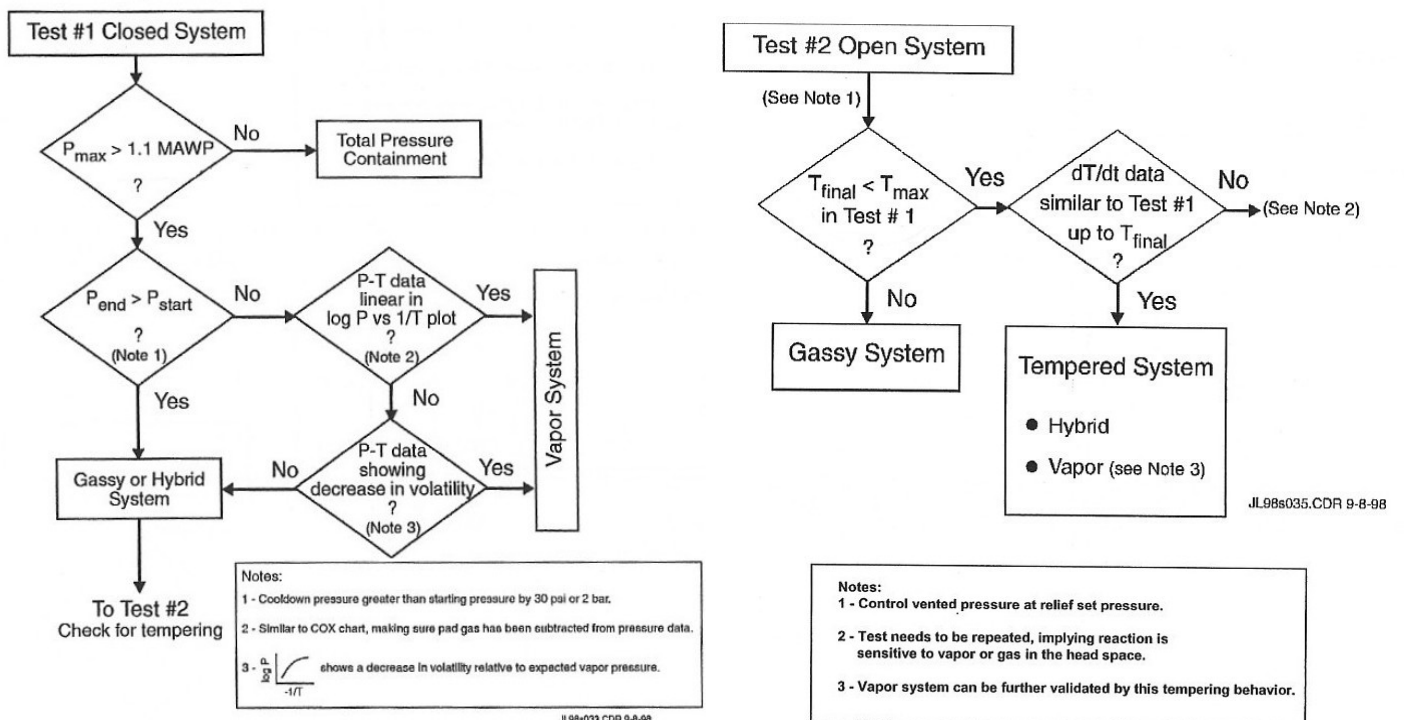
La pente de la courbe $\ln(dT/dt) = f(1/T)$ en début de réaction est égale à E_a/R . [Leung, 2003]

Pour notre système : $E_a \approx 118400$ J/mole



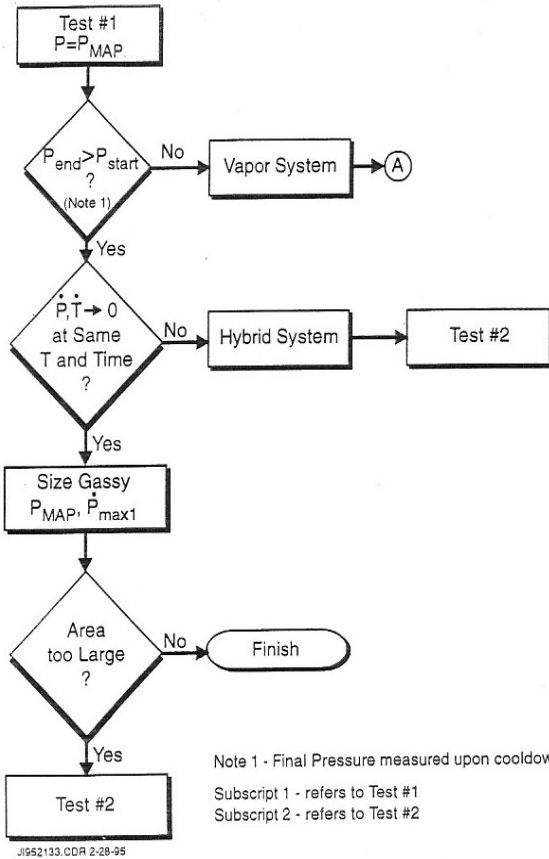
Annexe.IV Caractérisation du système réactionnel

Annexe.IV.1 Diagramme de décision du calorimètre VSP [Leung, 2003]

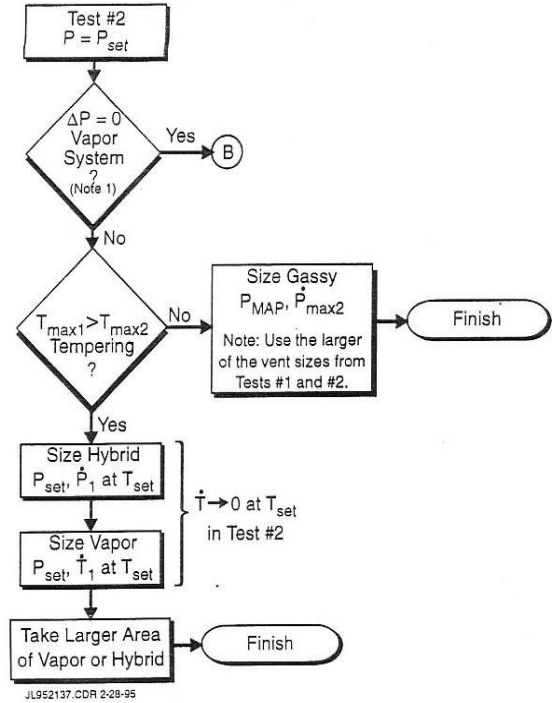


Annexe.IV.2 Diagramme de décision du calorimètre

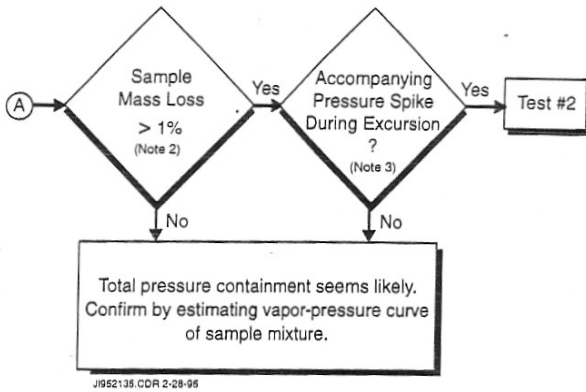
ARSST



Note 1 - Final Pressure measured upon cooldown.
 Subscript 1 - refers to Test #1
 Subscript 2 - refers to Test #2

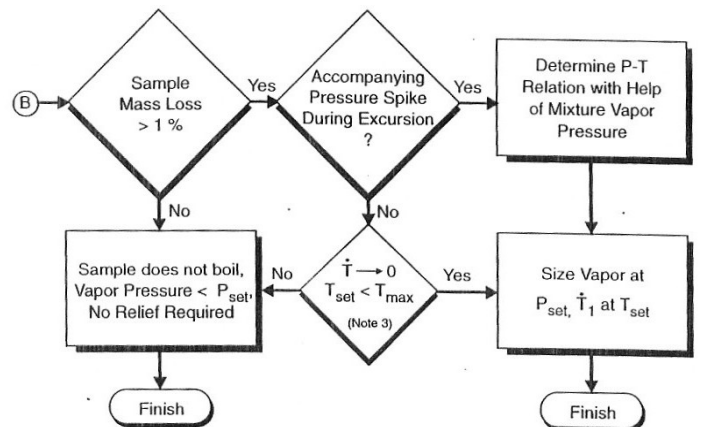


Note 1 - ΔP as determined from final cooldown pressure.
 Subscript 1 - refers to Test #1
 Subscript 2 - refers to Test #2



Note 2 - Sample mass loss determined by post-test weighing.

Note 3 - Pressure spike characterized by a sharp increase in containment pressure followed by a rapid decrease due to vapor condensation.



Note 3 - Temperature rise rate approaching zero where the tempering temperature is less than max. temperature observed in test #1.

JL952139.CDR 2-28-95

Annexe.V Annexe 5 du « Manuel ONU d'épreuves et critères »

EXAMPLE OF A TEST METHOD FOR VENT SIZING

1. Introduction

This example of a method for vent sizing is used to determine the required emergency vent capacity to be fitted to a specific portable tank for a particular organic peroxide or self-reactive substance. The method is based on experimental data which indicates that, for organic peroxide or self-reactive substance formulations, the ratio of the minimum emergency vent area to the capacity of the tank is constant and can be determined using a reduced scale tank with a 10 litre capacity. In the tests, the reduced scale tank is heated at rates equivalent to that given by complete fire engulfment or, in the case of insulated portable tanks, the heat transfer through the insulation with the assumption that 1% of the insulation is missing (see paragraphs 4.2.1.13.8 and 4.2.1.13.9 of the Model Regulations). Other methods may be used provided that they adequately size the emergency relief device(s) on a portable tank to vent all the material evolved during self-accelerating decomposition or a period of not less than one hour of complete fire-engulfment.

Warning: *The method does not take into account the possibility of initiation of deflagration. If this is a possibility, particularly if initiation in the vapour phase can propagate to the liquid phase, then tests should be performed which take this into account.*

2. Apparatus and materials

The reduced scale tank consists of a stainless steel test vessel with a gross volume of 10 l. The top of the tank is provided with either a 1 mm opening which simulates the pressure relief valve (PRV) of the portable tank or a real PRV of a diameter which is scaled using the vent area to vessel volume ratio. A second opening simulates the emergency vent opening and is closed by a bursting disk. The diameter of this vent opening can be varied by using orifice plates with different apertures. The bursting pressure of the disk fixed to the 10 l vessel should be equal to the maximum rupture pressure of the bursting disks to be fitted to the portable tank. This pressure should be lower than the test pressure of the portable tank involved. Usually, the bursting pressure is set at a level that can cope with the pressures encountered during normal transport conditions such as hydrostatic pressure from the liquid due to turn over of the portable tank, slopping of the contents, etc. The minimum test pressure of the portable tank should be 4.0 bar gauge (see paragraph 4.2.1.13.4 of the Model Regulations). A bursting disk set pressure in the range 3.0 to 3.5 bar gauge is appropriate. For safety, the test vessel should also be provided with an extra bursting disk (bursting pressure approximately 80% of the design pressure of the 10 l test vessel) with a large opening for additional emergency venting of the test vessel in the event that the chosen orifice diameter is too small.

The outer surface of the test vessel, below the liquid level, is provided with an electrical heating coil connected to a constant power supply (proportional integral and differential control systems should not be used as the tank contents should be heated at a constant rate independent of the heat being generated by the organic peroxide). The resistance of the heating coil should be such that, with the power available, the calculated heating rate (see section 3) can be achieved. The whole vessel is insulated with rock wool.

The temperature inside the tank is measured by means of three thermocouples, two located in the liquid phase (near the top and bottom) and one in the gas phase. Two thermocouples are used in the liquid phase to check the homogeneity of the heating. The pressure is recorded by a pressure transducer(s) capable of recording slow and fast changes of pressure. The test tank is illustrated in figure A5.1. Additional information may be obtained if the tank is mounted in a tray designed to collect any solids or liquids ejected.

The tests should be performed at a test site with suitable safety distances. Alternatively, the test can be performed in a bunker provided with sufficient ventilation and vent openings to prevent pressure build-up in it. Explosion-proof electrical equipment should be used in such a bunker to minimise the risk of ignition. **However, the tests should be performed on the assumption that the decomposition products will ignite.**

3. Calculation of the heating rate to be used in the test

If a portable tank is non-insulated, a heat load of the shell as given in 4.2.1.13.8 of the Model Regulations is required. For an insulated tank, the Model Regulations require that the heat load to the shell be equivalent to the heat transfer through the insulation plus the heat load to the shell on the assumption that 1% of the insulation is missing.

The following information on the portable tank and organic peroxide or self-reactive substance is needed for the heating rate calculation:

F_r	= fraction of tank directly heated (1 if non-insulated, 0.01 if insulated)	[-]
M_t	= total mass of organic peroxide and diluent	[kg]
K	= heat conductivity of the insulation layer	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
L	= thickness of insulation layer	[m]
U	= K/L = heat transfer coefficient	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
A	= wetted area of portable tank	[m ²]
C_p	= specific heat of the organic peroxide or self-reactive substance formulation	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
T_{PO}	= temperature of organic peroxide or self-reactive substance formulation at relieving conditions	[K]

Heat input, q_i (W), via indirectly exposed surface (insulated part) is calculated by equations (1) and (2):

$$q_i = 70961 F (1 - F_r) A^{0.82} \quad (1)$$

where:

F = insulation factor;

$F = 1$ for non-insulated vessels, or

$$F = 2 \frac{U (923 - T_{PO})}{47032} \quad \text{for insulated vessels.} \quad (2)$$

In the calculation of F a multiplication factor of 2 is introduced to take into account a 50% loss in insulation efficiency in an incident.

Heat input, q_d (W), via the directly exposed surface (non-insulated part) is calculated by equation (3):

$$q_d = 70961 F F_r A^{0.82} \quad (3)$$

where:

F = insulation factor = 1 (non-insulated)

The overall heating rate, dT/dt (K/min), due to fire engulfment is calculated by equation (4):

$$dT/dt = \frac{(q_i + q_d)}{M_t C_p} 60 \quad (4)$$

Example:

For a typical 20 m³ insulated portable tank:

f_r	= fraction of tank directly heated	=	0.01
M_t	= total mass of organic peroxide and diluent	=	16268 kg
K	= heat conductivity of the insulation layer	=	0.031 W. m ⁻¹ .K ⁻¹
L	= thickness of the insulation layer	=	0.075 m
U	= heat transfer coefficient	=	0.4 W.m ⁻² .K ⁻¹
A	= wetted area of portable tank	=	40 m ²
C_p	= specific heat of the organic peroxide form.	=	2000 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
T_{PO}	= temperature of peroxide at relieving conditions	=	100 °C

and

$$q_i = 70961 \times 2 \frac{0.4 \times 923 - 373}{47032} \times (1 - 0.01) \times 40^{0.82} = 13533 \text{ W}$$

$$q_d = 70961 \times 1 \times 0.01 \times 40^{0.82} = 14611 \text{ W}$$

$$dT/dt = \frac{13533 + 14611}{16268 \times 2000} \times 60 = 0.052 \text{ K.min}^{-1}$$

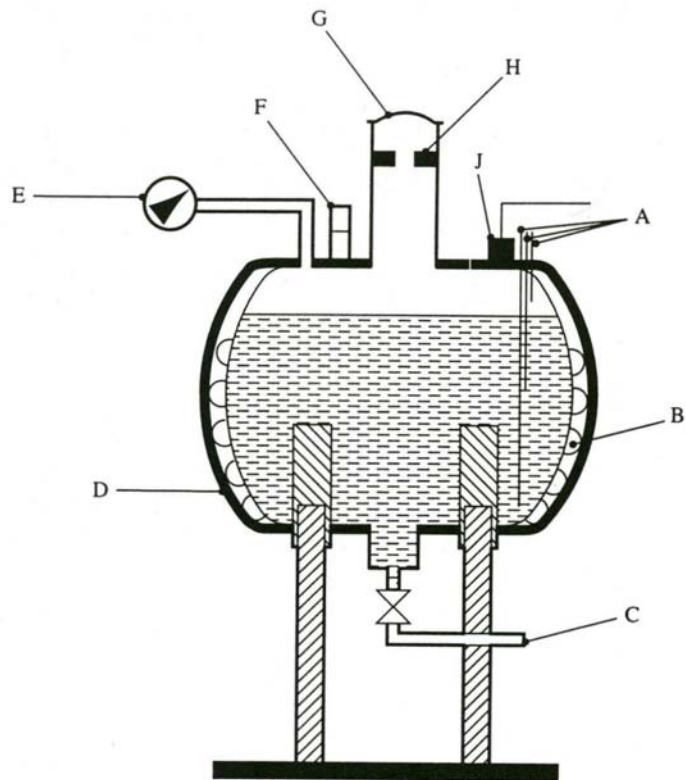
4. Procedure

Fill the test vessel shell with the amount of organic peroxide required to give the same degree of fill (by volume of the shell) as to be used in the portable tank (maximum degree of fill 90 %, by volume) and then install the required orifice plate ^{*/}and bursting disk. It is common practice to fit four 250 mm diameter bursting disks to a 20 tonne portable tank. This corresponds to a test vessel orifice diameter of about 11 mm.

The vessel is heated at the desired rate by applying power to the heating coil. A higher than calculated heating rate may be applied initially until a temperature 5 °C above the self-accelerating decomposition temperature (for a 50 kg package) of the organic peroxide is reached. The calculated heating rate should be applied once this temperature is reached. The temperature and pressure in the test vessel are recorded during the entire experiment. After rupture of the bursting disk, the heating should be continued for approximately 30 minutes more to be sure that all dangerous effects are measured. *After the test, the vessel should not be approached until the contents have cooled.*

The diameter of the orifice should be varied (if necessary) until a suitable opening is determined at which the maximum recorded pressure is not more than the test pressure of the portable tank. The step size used should be related to the options available in practice for the portable tank, i.e larger vent sizes or more vents. The test should be performed in duplicate with the minimum total vent area having sufficient capacity.

^{*/} It is recommended that either small-scale vent experiments (100 - 200 ml scale) or experiments using a very strong vessel (> 100 bar) be performed prior to the performance of the 10 l vent test in order to obtain information on the maximum pressure effect from the test substance and on the required orifice diameter to be used in the first 10 l scale vent test.



-
- (A) Thermocouples (two in liquid on one in vapour space)
 - (B) Heating coil
 - (C) Drain line
 - (D) Insulation
 - (E) Manometer
 - (F) Pressure relief valve
 - (G) Bursting disk
 - (H) Orifice plate
 - (J) Pressure transducer
-

Figure A5.1: 10 LITRE VESSEL FOR VENTING TESTS