

# Transition thermo-chimique de la combustion catalytique dans une chaufferette à un embrasement généralisé dans un environnement à pression élevée

Jean-Claude LE PECHON, Jean-Michel MOST

(1) HYPERBARIE – Paris

(2) Laboratoire de Combustion et de Détonique, CNRS UPR 9028, ENSMA, BP40109, 86961 FUTUROSCOPE Cedex

## Résumé

Cette étude expérimentale a pour objectif de caractériser le fonctionnement d'une chaufferette (objet servant à se réchauffer au moyen d'une combustion catalytique) alimentée par de l'essence. Il a été déterminé les effets de la pression et de la fraction volumique d'oxygène ambiantes sur la cinétique chimique de la réaction catalytique à l'origine du dégagement de chaleur (taux de vaporisation du combustible), et lors d'une inflammation accidentelle. L'objectif est de vérifier si une chaufferette est susceptible de s'enflammer spontanément si elle se trouve dans des conditions de pression partielle en oxygène supérieure à la normale (présence dans un caisson hyperbar).

## 1. Introduction et Objectifs

En 1997, lors de la phase de compression d'une séance de traitement par Oxygénothérapie Hyperbare en caisson, un incendie s'est déclaré et s'est propagé dans le compartiment pressurisé équipé de masques à oxygène. Une chaufferette habituellement utilisée pour se réchauffer les mains, trouvée dans le caisson lors de l'enquête, a été soupçonnée d'être à l'origine de cet accident meurtrier.

Pour argumenter cette hypothèse, il est évalué le risque incendie lors de l'utilisation d'une telle chaufferette en atmosphère suroxygénée ou en pression. L'objectif de cette étude est de déterminer les conditions thermo-chimiques (fraction volumique d'oxygène et pression chambre) susceptibles d'accroître fortement le taux d'évaporation du combustible liquide suivi de l'inflammation de la chaufferette (transition d'une combustion catalytique sur une grille vers une combustion vive avec flamme).

Aucuns travaux bibliographiques traitant de problème n'ont été trouvés.

## 2. Dispositif Expérimental

Une chaufferette similaire à celle trouvée dans le caisson (Figure 1a et 1b) après l'accident a été utilisée. Elle se compose d'un réservoir rempli de fibres en coton imbibé d'environ 20 cl de liquide inflammable. Un milieu catalytique soit en fibres de verre, soit composé d'une grille métallique, est placé à une distance de l'ordre de 1cm au-dessus de la surface du coton. Enfin, une coquille métallique protège l'utilisateur de la zone réactive chaude. Par capillarité, le combustible liquide est distribué dans le coton, est gazéifié en surface sous l'effet du flux thermique venant de la zone réactive, avant de diffuser et alimenter la zone de réaction catalytique. La procédure consiste à allumer une flamme à l'extérieur pendant quelques secondes pour chauffer le catalyseur et stabiliser le processus. Un procédé à l'équilibre thermique est obtenu:

- Une combustion catalytique, sans flamme apparente, est stabilisée à la surface du catalyseur;
- Par rayonnement et diffusion, une première partie de la chaleur est évacuée vers l'environnement et accroît la température de la coque, une seconde partie est transférée vers le réservoir et entretient la vaporisation du combustible;

- L'essence vaporisée diffuse, à contre courant du flux de chaleur, et alimente la réaction catalytique, de même pour l'oxygène qui diffuse de l'extérieur ;

Le combustible liquide utilisé est un distillat d'essence minérale (essence à briquet Zippo) qui est un produit hautement inflammable avec un point flash à 0°C. Il est composé de 64% de paraffine n et iso (alcane comportant de 15 à 22 atomes de carbone), de 1% d'hydrocarbures aromatiques et de 35% de composés de cyclo-parafines). Les chaleurs de combustion  $\Delta H_{\text{combustion}}$  et de gazéification  $\Delta H_{\text{gazéification}}$  sont respectivement égales à 48400 kJ/kg et 320kJ/kg<sub>combustible.</sub>, correspondant à des valeurs standards pour des hydrocarbures.

Pour étudier l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la combustion catalytique et sa transition vers une combustion vive, la chaufferette est placée à l'intérieur d'une boîte en verre vitrocéramique (0.06x0.40x0.10 m<sup>3</sup>) balayée par l'écoulement d'un mélange oxygène/azote. Cette boîte est placée dans une chambre pressurisée de 335 litres. L'équilibre de pression est supposé entre la boîte contenant la chaufferette et la chambre. Le domaine de pression considéré peut varier de 8 à 28 MPa et les mélanges oxygène/azote insufflés dans la boîte de 21 à 75% en volume. Des fenêtres en pyrex permettent la visualisation du dispositif.

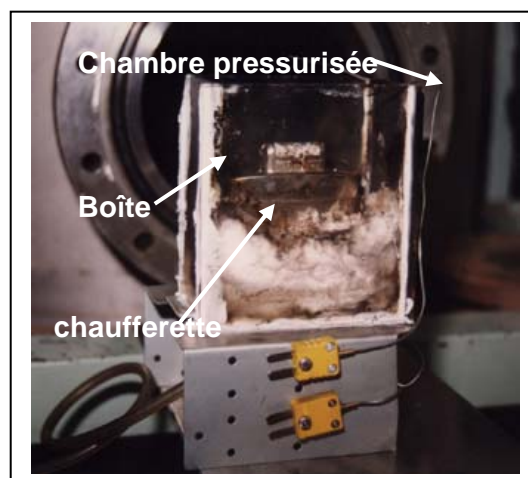
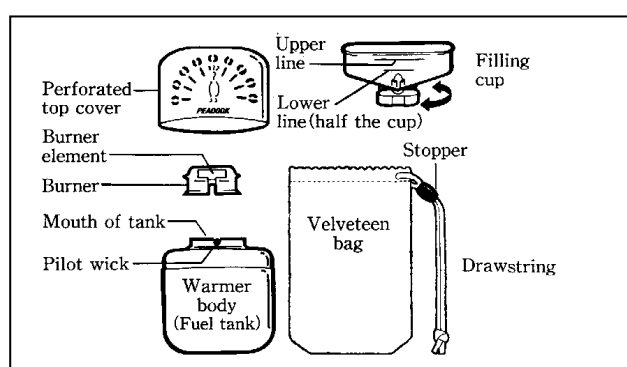


Figure 1a: Constituants de la chaufferette  
Figure 1 b: Chaufferette, boîte et chambre de pressurisation

### 3. Procédure et conditions expérimentales

Les mélanges oxygène/azote sont préparés et stockés dans des bouteilles avant les tests à partir de l'ajustement de la pression partielle des constituants. La composition est vérifiée par un analyseur de gaz. Lors des tests, l'évolution de la pression dans la chambre pressurisée, les températures, les débits massiques du gaz de balayage sont enregistrés, la vidéo est lancée (caméscope numérique). Le rapport oxygène/azote (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) et/ou la pression peuvent varier lors d'un test.

Dès que la transition d'une combustion catalytique à la surface du catalyseur vers une inflammation est observée, l'écoulement de gaz oxydant (mélange O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) est commuté vers un balayage d'azote pur à fort débit.

Les influences de la pression de la chambre, de la fraction volumique et de la pression partielle d'oxygène sont étudiées à la fois sur la perte de masse de combustible lors de la phase catalytique, et sur la probabilité d'inflammation.

Pour assurer des conditions thermiques initiales équivalentes, l'équilibre thermique est recherché avec un balayage d'air à la pression ambiante avant d'imposer les conditions opérationnelles désirées : pression de 8 à 28 MPa et rapport oxygène/azote (simulation d'une fuite d'oxygène pur venant d'un masque). Les fractions volumiques d'oxygène sont prises égales à 0.23, 0.3, 0.4, 0.5 et 0.75 .

## 4. Méthodes de diagnostics

L'image du caméscope est focalisée sur la zone catalytique afin d'observer l'évolution de sa couleur. Un peson, d'une précision de 1mg, est utilisé pour suivre la perte de poids de la chaufferette lors de l'essai. Des thermocouples de type K déterminent la température de la surface catalytique, du réservoir, du corps de la chaufferette et de l'environnement (gaz de balayage O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Les paramètres de l'expérience (pression, température, pressions partielles calculées d'oxygène, la perte de masse de la chaufferette) sont enregistrés simultanément.

## 5. Résultats

Deux types d'information sont recherchées : le comportement thermochimique de la chaufferette en atmosphère sous pression et suroxygénée ainsi que les conditions conduisant à l'inflammation.

### 5.1. Caractérisation thermochimique de la chaufferette

Les premiers résultats concernent la perte de masse de combustible. La figure 2 reporte l'influence du rapport O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et de la pression partielle d'oxygène sur la perte de masse V<sub>c</sub>. La puissance théorique dissipée par la chaufferette ( $V_c \Delta H_{\text{combustion}}$ ) varie de 14W pour les conditions standards (FO<sub>2</sub>: 0.2; P=10.MPa) à 165W (FO<sub>2</sub>: 0.5; P: 15. MPa). Pour que l'équilibre thermique soit atteint, la puissance thermique dégagée doit être égale à la somme de la chaleur stockée dans la chaufferette et la chaleur dissipée vers l'environnement.

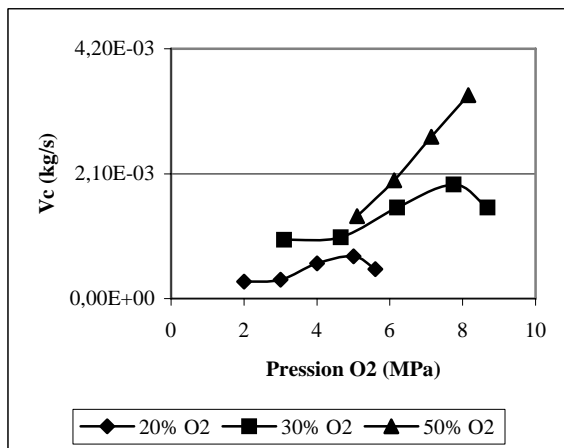


Figure 2: Taux massique de combustible gazéifié fonction de la pression partielle d'oxygène

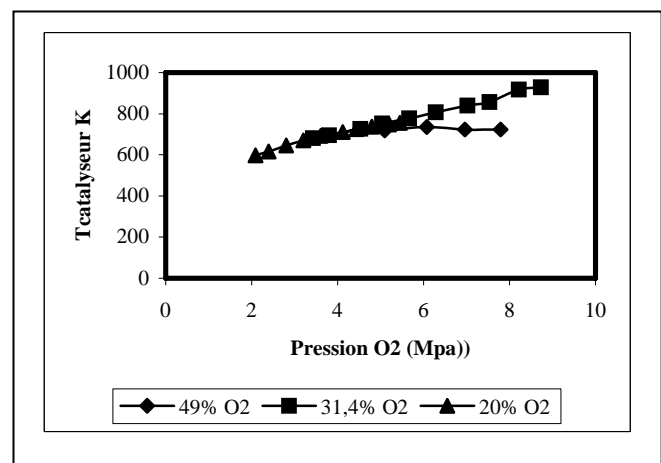


Figure 3: Température du catalyseur en

Jusqu'à une valeur de la fraction volumique FO<sub>2</sub> inférieure à 0,5 (Figure 2), le taux massique de combustible gazéifié croît avant de décroître vers une valeur d'équilibre. Pour des valeurs de FO<sub>2</sub> supérieures, une croissance quasi-linéaire de V<sub>c</sub> ainsi qu'un emballement de la température du catalyseur sont observés conduisant à une inflammation spontanée.

Pour des réactions catalytiques, le taux de réaction chimique est relié à la fois au processus de diffusion, d'absorption des réactants et de désorption des produits de combustion ainsi qu'à la cinétique chimique de la combustion catalytique. Un ajustement des données (Figure 3) permet de relier la température du catalyseur à la pression partielle en oxygène PO<sub>2</sub>. Une fonction linéaire de T<sub>catalyseur</sub> est obtenue avec PO<sub>2</sub> telle que :

$$T_{\text{catalyseur}} = 47 \cdot PO_2 + 514 \quad (T \text{ en K; } PO_2 \text{ en MPa})$$

Aucune régression des données n'a été trouvée pour corréler ces résultats avec une loi Arrhenius quel que soit l'ordre n supposé de la réaction:

$$V_c = A \exp \left[ - \frac{T^*}{T_{\text{catalyseur}}} \right] PO_2^n$$

( $T^*$  est la température d'activation de la réaction et  $C_{O_2}$ , la concentration molaire de  $O_2$ ). En conclusion, nous pouvons supposer que la vitesse de combustion n'est pas uniquement contrôlée par les mécanismes catalytiques de cinétique chimique mais dépend également des transferts radiatifs, convectifs, conductifs entre le milieu catalytique et l'essence. Dans le cas d'une transition vers un feu libre, l'accélération de la cinétique de réaction catalytique, l'emballement de la réaction chimique ne peut être attribué uniquement au procédé catalytique mais dépendra fortement des processus de transfert de chaleur zone réactive - réservoir.

Un modèle thermique simplifié peut être proposé. Si on suppose que, dans le système clos de la chauffeferette, que l'énergie est transportée à la fois par rayonnement et convection du milieu catalytique vers le combustible, l'équation de bilan énergétique à la surface de l'essence s'écrit (on supposera que tout le combustible vaporisé réagit à la surface du catalyseur:

$$\underbrace{VcCp_{\text{combustible}}(T_{\text{catalyseur}} - T_{\text{chaufferette}})}_{\text{Echauffement du combustible}} + \underbrace{Vc\Delta H_{\text{gazeification}}}_{\text{chaleur de gazeification}} = \left\{ \underbrace{\frac{1}{2} \sigma \varepsilon [T_{\text{catalyseur}}^4 - T_{\text{combustible}}^4] + [T_{\text{catalyseur}}^4 - T_{\text{chaufferette}}^4]}_{\text{transfert radiatif}} + \underbrace{h(2T_{\text{catalyseur}} - T_{\text{combustible}} - T_{\text{chaufferette}})}_{\text{transfert convectif}} \right\} * S_{\text{catalyseur}}$$

( $T_{\text{catalyseur}}$ ,  $T_{\text{combustible}}$  et  $T_{\text{chaufferette}}$  sont respectivement les températures du catalyseur, du combustible et du corps de la chauffeferette, Cp: capacité calorifique;  $\rho$  masse volumique;  $\varepsilon$ : émissivité de la surface du catalyseur;  $\sigma$ : constante de Stephan Boltzman; h: coefficient de transfert de chaleur par convection, t: temps)

Le terme de gauche reporte l'évolution de la température au niveau de la réaction catalytique. Le premier terme du membre de droite correspond à l'énergie nécessaire à la gazéification du combustible ainsi que la chaleur nécessaire pour élever ce dernier de sa température initiale à cette de gazéification. Le second terme représente les transferts radiatifs et convectifs de part et d'autre de la zone réactive. Une comparaison des valeurs expérimentales aux résultats du précédent modèle indique que Vc n'est pas contrôlée par les réactions catalytiques, mais par les transferts de masse et de chaleur à la fois par rayonnement et convection.

## 5.2. Evolution de la température du combustible, du corps de chauffeferette et de la zone catalytique

Les résultats expérimentaux montrent que l'accroissement de la pression partielle en  $O_2$  ( $PO_2$ ) a une action directe sur la température du catalyseur (350 à 700 °C), la température du combustible liquide suit la même évolution de 25 à 120 °C. L'isolation thermique de la chauffeferette au moyen de fibres textiles réfractaires ne modifie pas significativement le comportement du système lors d'un fonctionnement normal, en conséquence, les espèces chimiques oxydantes peuvent toujours facilement diffuser à travers l'isolant en dépit de la couverture.

## 5.3. Phénomènes d'inflammation

Après la caractérisation du comportement en régime normal de la chauffeferette, la période de transition vers un feu ouvert est maintenant abordée. Lors des premiers essais effectués avec de 21 à 30% d'oxygène et jusqu'à 28MPa, aucune transition vers une flamme n'est observée : durant les phases de compression, un équilibre thermique est toujours atteint.

Lorsque la pression partielle en oxygène dépasse 8.4 MPa ( $FO_2 = 0.3$ ) des allumages sont observés (Figure 4). A cet instant, une augmentation brutale de la température de la surface catalytique est observée, un point rouge chaud apparaît sur le catalyseur. Le taux d'évaporation du combustible augmente rapidement (perte de masse de la chauffeferette), le rapport d'équivalence combustible/oxydant atteint alors la limite d'inflammabilité du combustible), la chaleur dégagée croît et il y a inflammation spontanée. Pour 50% d'oxygène,

l'inflammation du combustible est observée pour des pressions supérieures à 18MPa, pour 75% d'oxygène, l'inflammation démarre à la pression atmosphérique. Enfin, lors des phases de dépressurisation, pour des tests à des pressions supérieures à 22MPa et un minimum de 30% d'oxygène, la transition vers la combustion vive avec flamme se produit également.

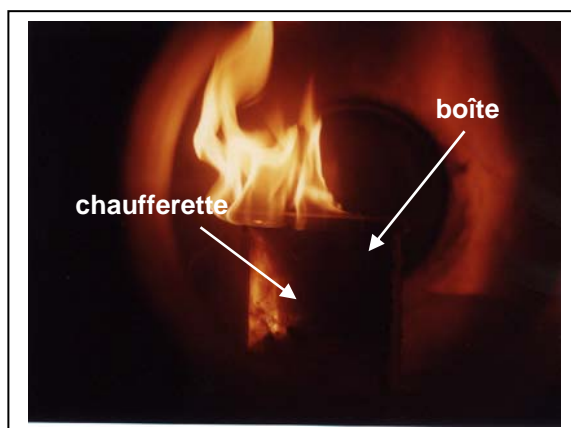


Figure 4: Transition d'une réaction catalytique sans flamme à une combustion vive

Des essais ont été effectués en imposant une augmentation de la pression chambre par paliers ou avec différentes rampes. Un comportement catalytique équivalent a été observé, l'inflammation spontanée est obtenue pour les mêmes conditions thermochimiques.

Dans la plupart des cas où  $FO_2 > 0.3$  et  $P_{\text{chambre}} > 28$  MPa, l'inflammation est observée lors de la dépressurisation. La diminution de pression induit une aspiration des vapeurs du combustible vers la zone réactive, ce qui fait augmenter localement la concentration en combustible qui atteint alors la limite d'inflammabilité. La réaction s'emballe et conduit à l'inflammation. Ce phénomène est amplifié par le phénomène de décroissance de la température de vaporisation du combustible avec la pression.

Des comportements similaires (influence de  $PO_2$ , inflammation) sont observés lors de l'emploi de catalyseur déposé sur différents types de support (fibres de verre ou grille métallique).

### Discussion des conditions d'allumage

Dans les conditions normales de fonctionnement (air) jusqu'à des pressions chambre de 28 MPa, aucune transition d'une combustion catalytique vers une flamme n'a été observée. Pour aboutir à une inflammation de la chaufferette, la pression partielle d'oxygène doit être supérieure à 0.30 correspondant à une pression partielle  $PO_2 > 8,4$  MPa, pression minimale pour laquelle l'inflammation se produit quand  $FO_2$  augmente (Figure 5). Une relation empirique montre que dans ce cas, l'allumage peut être obtenu si le produit  $FO_2 * P_{\text{chambre}}$  est supérieur à 8.4 MPa. Une extrapolation de ce résultat montrerait que dans des conditions d'oxygène à la pression atmosphérique, l'allumage se produirait à 35 MPa dans un environnement d'air. Ce résultat n'a pu être vérifié, le caisson expérimental ne pouvant atteindre de tels niveaux de pression. En conséquence, la transition vers une flamme dans le caisson médical n'a pu être obtenue dans le domaine de pression accessible qu'avec une augmentation, au moins locale, de la fraction volumique d'oxygène. En conséquence, uniquement une fuite d'oxygène, où le placement d'un masque à oxygène, en augmentant la concentration locale en oxygène, aurait pu conduire à l'inflammation du réservoir d'essence.

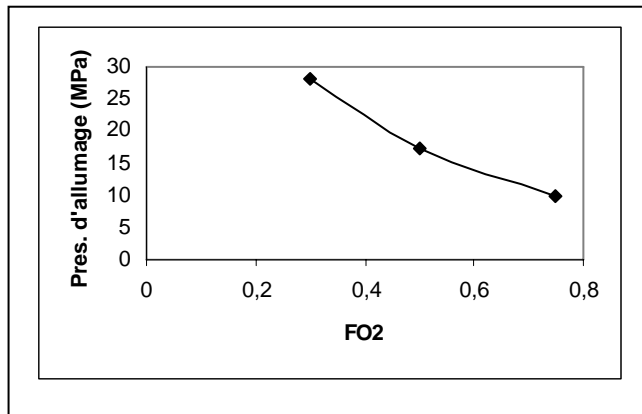


Figure 5: Variation de la pression d'allumage du combustible dans la chaufferette avec la fraction volumique d'oxygène

## Conclusion

Une étude expérimentale a été menée pour caractériser le fonctionnement d'une chaufferette et déterminer les conditions thermo-chimiques conduisant à une inflammation spontanée. Le taux d'évaporation de l'essence, relié à la chaleur dégagée, est déterminé comme une fonction de la pression partielle d'oxygène dans la chambre pressurisée. Un modèle simplifié du taux d'évaporation de l'essence peut interpréter le fonctionnement et l'inflammation de la chaufferette.

Les résultats montrent que la transition vers une inflammation (combustion avec flamme) est obtenue pour une valeur du produit de la fraction volumique d'oxygène par la pression chambre  $FO_2 * P_{\text{chambre}}$  (pression partielle en oxygène) supérieure à 8,4 MPa. L'embrassement généralisé observé, appelé également « *flashover* », est attribué à une accélération du débit de pyrolyse de l'essence due à une forte augmentation des transferts de chaleur entre la zone réactive et le réservoir. Cet effet est suivi d'un rapide accroissement du taux de pyrolyse de l'essence. La concentration en combustible atteint alors, dans la zone catalytique, sa limite d'auto inflammabilité d'où l'embrassement dans la zone réactive qui se propage et vaporise et allume rapidement l'ensemble de l'essence du réservoir.

Cette conclusion suggère que l'inflammation dans le caisson de traitement par Oxygénothérapie Hyperbare ne peut être obtenue sans une augmentation de la pression partielle d'oxygène qui ne peut être atteinte qu'en présence d'une fuite d'oxygène, ou du positionnement d'un masque d'oxygène, à proximité immédiate de la chaufferette.