

METHODE D'ESTIMATION DES LIMITES D'INFLAMMABILITE

M. DUCROS, J.F. GRUSON et H. SANNIER

*Groupe de Recherche en Combustion et Thermochimie, Ecole Nationale Supérieure de
Techniques Avancées, Centre de l'Yvette, Chemin de la Hunière, 91120 Palaiseau (France)*

(Reçu le 7 avril 1981)

ABSTRACT

We have employed the criteria defined by the CHETAH (ASTM) program to predict the lower and the upper flammability limits of various organic compounds. The results obtained for molecules containing carbon, hydrogen, oxygen and nitrogen are, in most cases, in good agreement with experimental values. The difficulties encountered when the molecule contains a heteroatom can be overcome by knowledge of the stoichiometric conditions of the combustion reactions.

RESUME

L'utilisation des critères fournis par le programme CHETAH (ASTM) a permis d'obtenir une estimation des limites inférieures et supérieures d'inflammabilité de divers composés organiques. Les résultats obtenus pour les molécules contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote sont le plus souvent en bon accord avec les données expérimentales. Les difficultés rencontrées dans le cas où la molécule contient un hétéroatome devraient être surmontées par la connaissance de la stoechiométrie des réactions de combustion.

INTRODUCTION

Les limites d'inflammabilité dans l'air, d'un gaz ou d'une vapeur organique constituent de précieuses informations dans la prévention des risques professionnels. Actuellement, les données disponibles résultent d'un schéma d'expérimentation bien précis [1]. On admet communément de prendre comme limites de travail ou limites conventionnelles les valeurs issues de la propagation ascendante dans un tube de grand diamètre (au moins 5 cm) [2].

Qu'en est-il des méthodes d'estimation?

En fait, il n'existe pas de théorie satisfaisante pour relier les limites d'inflammabilité aux structures chimiques des composés étudiés. En revanche, la règle déjà fort ancienne de Le Chatelier et Boudouard [3,4] reste toujours d'actualité, bien que restreinte aux limites inférieures.

Dans ce travail, nous avons tenté d'utiliser les résultats fournis par un programme de calcul (programme CHETAH, mis au point par l'ASTM [7]), pour prédire les limites inférieures et supérieures d'inflammabilité d'un certain nombre de composés.

LIMITES D'INFLAMMABILITE

La définition de la notion de limites d'inflammabilité reste un problème majeur dans la théorie de la combustion, et pour Lovachev [5], il n'existe pas de réponse universelle à la question fondamentale de l'extrapolation des résultats obtenus à partir des tubes standard aux grandes quantités de produits confinés ou non. De plus de nombreux paramètres, température, pression, convection [6] jouent un rôle très significatif dans les déterminations.

En conséquence aucune preuve théorique n'existe pour montrer que les valeurs expérimentales des limites d'inflammabilité représentent une propriété spécifique des systèmes étudiés. On peut s'attendre à ce que des différences importantes existent entre ces limites expérimentales et d'hypothétiques limites fondamentales.

En fait pour Medard [2] de telles valeurs absolues n'ont qu'une réalité douteuse. Dans un objectif de sécurité, il convient donc de retenir les limites correspondant au plus large intervalle d'inflammabilité donné par l'expérience.

Par ailleurs, il n'y a aucune raison, pour des mélanges gazeux, de distinguer ceux simplement inflammables de ceux explosifs. En effet dans leur intervalle d'inflammabilité, la distinction entre la combustion et l'explosion ne peut être faite: tous les mélanges dont la composition les situe dans cette zone sont explosifs. Or la finalité du programme CHETAH [7] est d'estimer, pour un corps ou une réaction, des critères qui caractérisent le danger potentiel du système en cause. Il nous paraissait donc particulièrement intéressant de confronter ce programme à la notion d'inflammabilité.

MODALITES DE CALCUL

Le programme CHETAH permet, à partir des données structurales [8] d'un composé chimique ou de chacun des constituants d'un mélange réactionnel d'obtenir un certain nombre de grandeurs thermodynamiques qui vont être utilisées ultérieurement pour définir quatre critères caractérisant le danger potentiel. Avant toute conclusion, il est essentiel de prendre en considération les quatre critères dans leur ensemble. Cette considération nous a conduit à définir un nouveau critère, G , résultant de ceux définis précédemment, puis de définir son intervalle de variation à l'existence de deux zones d'inflammabilité.

Définition des critères CHETAH

Premier critère (C_1)

En considérant chaque élément chimique du système réactionnel, le programme définit la nature des produits formés qui conduiraient à la libération maximale d'énergie thermique (ΔH_d) qui représente la chaleur maximale de décomposition adiabatique.

Second critère (C_2)

Il est basé sur l'idée qu'un composé, qui renferme suffisamment d'oxygène

pour se transformer lui-même en ses produits normaux d'oxydation, présente un plus grand danger potentiel qu'un composé qui n'en renferme pas assez. On compare alors la chaleur de combustion du produit dans un excès d'oxygène (ΔH_c) à la chaleur maximale de décomposition adiabatique (ΔH_d).

Troisième critère (C_3)

Il est basé sur le concept de bilan d'oxygène (OB) de Lothrop et Handrick [13]. Pour un composé $C_xH_yO_zN_c$, la valeur OB est donnée par la relation

$$C_3 = OB = -\left(2x + \frac{y}{2} - z\right) \frac{1600}{M}$$

où M est la masse molaire du composé considéré.

Quatrième critère (C_4)

Ce critère est représenté par l'équation empirique

$$C_4 = 10(\Delta H_d)^2 \frac{M}{n}$$

où n est le nombre d'atomes de la molécule. Dans le cas d'un mélange réactionnel, M représente le poids en grammes de la composition, et n le nombre de moles de constituants. Les valeurs numériques des quatre critères définis ci-dessus permettent alors de fixer trois zones de danger potentiel: faible, moyen, élevé (Tableau 1).

Définition du critère G

Ce nouveau paramètre va être la résultante des quatre critères cités précédemment, mais il est essentiel de respecter le poids respectif de chacun d'eux dans le calcul de G . Une démarche analogue avait été proposée par Treweek et al. [9] dans l'étude du danger potentiel des peroxydes, cependant l'auteur avait introduit, dans le calcul, le nombre de liaisons O—O. Compte-tenu de ces remarques, il devenait donc nécessaire d'effectuer une pondération des critères du programme CHETAH.

Le critère 2 a été modifié de façon à obtenir une représentation numéri-

TABLEAU 1

Définitions des zones de danger potentiel

	Faible	Moyen	Elevé
Critère 1 ^a	$\Delta H_d > -0.3$	$-0.7 < \Delta H_d < -0.3$	$\Delta H_d < -0.7$
Critère 2 ^a	$\Delta H_d > -0.3$ $\Delta H_c - \Delta H_d > 5$	$-0.7 < \Delta H_d < -0.3$ $3 < \Delta H_c - \Delta H_d < 5$	$\Delta H < -0.7$ $\Delta H_c - \Delta H_d < 3$
Critère 3	$C_3 > 160$ ou $C_3' < -240$	$-120 < C_3 < -240$ $160 > C_3 > 80$	$-120 < C_3 < 80$
Critère 4	$C_4 < 30$	$110 > C_4 > 30$	$C_4 > 110$

^a Les grandeurs énergétiques sont exprimées en kcal g⁻¹.

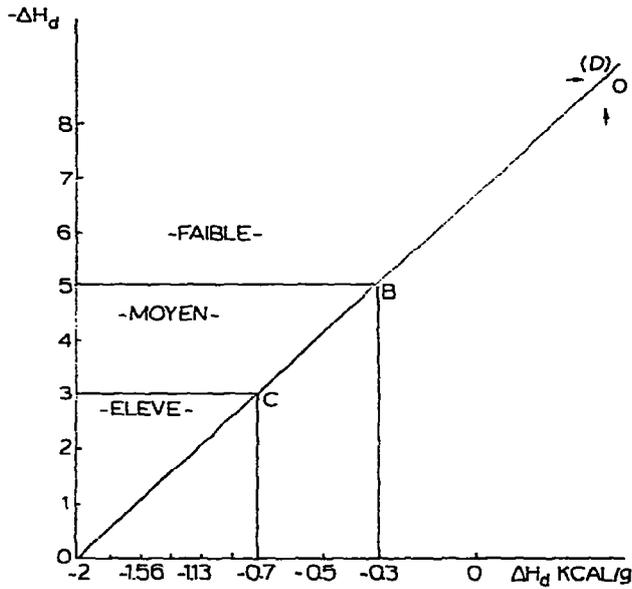


Fig. 1. Diagramme du critère 2.

que et de plus on définit comme limite référentielle théorique, la valeur 10, au-dessus de laquelle chaque critère passe de la zone de "risque faible" à celle de "risque moyen". En ce qui concerne le risque 2, la modification citée précédemment est effectuée de la façon suivante. A partir du diagramme de la Fig. 1 on introduit une pseudo-distance prise sur la droite (D) ayant pour origine un point O tel que $d(OB) = 10,00$, il vient alors: $OC = 15,66$. Tous les points représentatifs de C_2 , situés au-dessus de la droite (D) sont projetés parallèlement à l'axe des abscisses, et ceux situés au-dessous, parallèlement à

TABLEAU 2

Expressions des critères pondérés E_i .

Critères	Risque potentiel		
	Faible	Moyen	Elevé
E_1	$\frac{C_1 \times 100}{3}$	$\left[\left(\frac{C_1 + 0,3}{13,33} \right)^6 - 0,3 \right] \frac{100}{3}$	$-7,85 \times C_1 + 10,42$
E_2	$0 < E_2 < 10$	$10 \leq E_2 < 15,66$	$E_2 \geq 15,66$
E_3	$C_3 > 0$	$\frac{C_3 - 300}{14}$	$\frac{C_3 - 300}{14}$
	$C_3 < 0$	$\frac{C_3 + 450}{21}$	$\frac{C_3 + 450}{21}$
E_4	$\frac{C_4}{3}$	$\frac{C_4}{15} + 8,0$	$\frac{C_4}{15} + 8,0$

l'axe des ordonnées. On pose alors

$$d(\text{OM}) = E_2$$

Compte tenu de ce qui précède, les différentes expressions des critères pondérés E_i résultant des critères C_i sont portées dans le Tableau 2.

Nous avons posé

$$G = \left[\sum_{i=1}^{i=4} E_i^2 \right]^{1/2} A$$

si on appelle η le nombre de critères utilisés

$$A = (100 \eta)^{-1/2}$$

Dans la présente étude, les valeurs attribuées à η ont été respectivement de 3 ou 4. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant le critère E_3 n'a pas été pris en considération dans certains processus de calcul. Enfin l'hypothèse de travail utilisée pour l'étude de la variation de G est la suivante:

si $G \geq 1$ le système étudié est potentiellement dangereux ou inflammable à l'air;

si $G < 1$ le système est sans danger ou ininflammable.

RESULTATS

Principes de calcul

Bien que ce travail ne constitue qu'une étude préliminaire relative à l'estimation des limites d'inflammabilité nous avons appliqué les calculs à un ensemble de composés organiques comprenant des alcanes, des alcools linéaires, l'acétylène, l'hydrogène, la pyridine, l'oxysulfure de carbone et le chlorure de vinyle. Les valeurs expérimentales des limites d'inflammabilité de ces divers composés sont issues des réfs. 2 et 10.

Compte tenu des incertitudes liées aux valeurs expérimentales, nous avons utilisé une composition volumique de l'air approximative à savoir: 21% d'oxygène, 79% d'azote.

Par ailleurs, le programme CHETAH nous a permis deux approches pour étudier les réactions d'inflammation. D'une part, il peut lui-même déterminer les produits de décomposition: la fonction de choix est alors la maximisation de l'enthalpie de décomposition. D'autre part, une réaction spécifique peut être programmée par l'utilisateur. Cette dernière possibilité a été retenue dans les calculs effectués sur les alcanes, les alcools et la pyridine. La stoechiométrie des réactions d'inflammation est alors définie en respectant les règles établies par Medard [2] pour l'étude des mélanges explosifs gazeux. L'auteur, après avoir représenté le mélange réactionnel sous la forme d'une molécule hypothétique $C_a H_b O_c N_d$, considère les trois cas suivants.

(1) $c^2 > 2a + b/2$, mélanges sur-oxygénés L'oxydation complète conduit à

la formation de dioxyde de carbone et d'eau, l'oxygène et l'azote se retrouvant sous forme moléculaire. On néglige la formation de monoxyde d'azote qui n'apparaît en quantité significative qu'à haute température.

(2) $a < c < 2a + b/2$. On a d'abord formation du monoxyde de carbone puis d'eau et enfin de dioxyde de carbone si l'oxygène n'a pas été totalement consommé.

(3) $c < a$, mélanges sous-oxygénés Deux cas sont à envisager

$$a - c > b/4$$

On a formation de monoxyde de carbone, de carbone, d'hydrogène et d'azote moléculaires.

$$a - c \ll b/4$$

Comme précédemment on retrouve du monoxyde de carbone, de l'hydrogène et de l'azote moléculaires, mais le carbone est converti en méthane.

Lorsque la molécule étudiée renferme un hétéro-élément autre que l'azote, il conviendrait de connaître les équations de combustion en fonction de la composition du mélange initial. Les déterminations expérimentales sur des échantillons type, suivies de l'analyse des produits formés apporteraient alors les données nécessaires à l'estimation des limites d'inflammabilité.

Il est bien connu, par exemple que la combustion d'un composé fluoré de formule générale $C_a H_b O_c N_d F_e$ conduit à la formation de tétrafluorure de carbone en quantité variable selon la valeur du rapport e/b du nombre d'atomes d'hydrogène sur le nombre d'atomes de fluor. Dans le cas des composés chlorés ou bromés la situation est aussi complexe puisqu'il se forme simultanément et là encore en quantités variables, l'hydracide et l'halogène libre correspondant. Des difficultés analogues se rencontrent lors de la combustion de substances contenant du bore, du silicium, du phosphore . . . pour lesquels les produits d'oxydation sont multiples.

Limites inférieures

Pour le calcul des limites inférieures, le critère E_3 n'a pas été pris en considération pour le calcul de G . En effet, le bilan d'oxygène d'un produit quelconque ne peut être supérieure à 100, en conséquence, les bornes +80 et +160 (Tableau 1) obtenues par extrapolation à partir des valeurs expérimentales, et qui servaient à définir les zones de risques potentiels, doivent être reconsidérées.

Les résultats des limites d'inflammabilité dans l'air, calculées et expérimentales, sont portés dans le Tableau 3. Les données des deuxième et troisième colonnes correspondent respectivement aux deux modes de calcul suivant:

mode 1, choix des produits de réaction par le programme, et non utilisation de critère E_3 ;

mode 2, choix des produits de réaction par l'utilisateur, et, non utilisation du critère E_3 .

Pour les alcanes et les alcools, on remarque un bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées quelque soit le mode utilisé. De plus on retrouve

TABLEAU 3
Limites inférieures d'inflammabilité dans l'air

Composés	Valeur exp.	Valeurs calculées		
		Mode 1	Mode 2	Mode 3
Méthane	5,0	5,3	5,5	6,8
Éthane	3,0	3,2	3,3	3,8
Propane	2,2	2,2	2,3	2,8
Butane	1,8	1,8	1,8	2,2
Pentane	1,4	1,4	1,5	2,0
Hexane	1,2	1,2	1,3	1,5
Méthanol	6,7	6,9	6,7	5,5
Éthanol	3,3	3,6	3,7	3,5
<i>n</i> -Propanol	2,3	2,5	2,6	2,6
Propène-ol-3	2,5	2,6	2,8	2,7
Acétylène	3,0	3,2	3,8	4,3
Pyridine	1,8	1,7	1,8	1,3
Chlorure de vinyle	3,6	4,0	4,2	2,8
Oxysulfure de carbone	12,0	7,2	9,4	4,0
Hydrogène	4,0	15,0	15,6	8,3

bien l'évolution en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. Les écarts observés résultent souvent d'incertitude sur les valeurs expérimentales. Par exemple, pour le méthanol, Sax [11] indique une valeur de la limite inférieure d'inflammabilité de 7,3% et Medard [2] de 6,7%. De même pour l'oxysulfure de carbone, Sax [11] et Medard [2] mentionnent 12% et Muir [10] propose 9%. Quant à l'hydrogène, la valeur de 4% n'est valable que dans le cas de la propagation ascendante et Medard [2] considère qu'une combustion complète nécessite au moins 10% dans l'air.

Les résultats portés dans la colonne mode 3 (Tableau 3) ont été obtenus en utilisant un paramètre E'_3 . Ce paramètre résulte de la prise en considération, dans le calcul du bilan l'oxygène, uniquement de l'oxygène éventuellement contenue dans la molécule étudiée. On remarque une dispersion sensiblement plus élevée des résultats par rapport à ceux obtenus par les deux autres modes de calcul.

On notera que dans un grand nombre des molécules étudiées (Tableau 3), la limite inférieure expérimentale est plus petite que celle calculée selon le mode 1, elle-même inférieure à celle calculée selon le mode 2.

Il semble que deux explications peuvent être avancées pour justifier ces observations. Le mélange réactionnel est sur-oxygéné et pour cette raison nous n'avons pas introduit dans les calculs les valeurs du bilan d'oxygène (modes 1 et 2). De ce fait on ne tient pas compte, de son influence réelle qui serait d'augmenter la limite d'inflammabilité.

La différence observée entre les valeurs fournies par les deux modes de calcul provient du fait que dans le mode 1 où le calculateur optimise l'enthalpie de décomposition, l'oxygène en excès est combinée avec l'hydrogène et l'azote pour former de l'acide nitrique; en revanche dans le mode 2, l'oxygène est laissé à l'état moléculaire.

Limites supérieures

Pour l'estimation des limites supérieures d'inflammabilité, nous avons mis en oeuvre quatre modes de calcul distincts. Les trois premiers sont ceux utilisés au paragraphe précédent pour les limites inférieures. Le mode 4 reprend le principe du mode 2 auquel se rajoute le paramètre E_3'' qui résulte d'une modification du bilan d'oxygène.

Pour E_3'' , on calcule le bilan en oxygène comme pour E_3 , mais on ne fait pas intervenir l'azote de l'air. L'examen des résultats obtenus (Tableau 4) permet les observations suivantes:

le processus de calcul du mode 1 se révèle totalement inopérant. Les produits de combustion choisis par le programme diffèrent trop de la composition, réelle. Par exemple le monoxyde de carbone ne figure jamais dans les produits formés;

en revanche les trois autres modes, ayant en commun le choix des produits de combustion par l'utilisateur, sont plus performant;

le mode 2 tend à sous estimer légèrement la valeur de la limite supérieure;

le mode 3 conduit à une corrélation satisfaisante, cependant l'utilisation du paramètre E_3' résultant du bilan en oxygène du produit pur n'est pas scientifiquement justifiable;

dans le mode 4 nous avons pris en compte le bilan en oxygène du mélange réactionnel. Il semble logique dans le calcul de E_3'' de ne pas considérer l'azote moléculaire de l'air, si on admet que ce composé n'intervient pas dans la réaction.

TABLEAU 4
Limites supérieures d'inflammabilité dans l'air

Composés	Valeurs exp.	Valeurs calculées			
		Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4
Méthane	15,0	50,0	16,5	15,3	22,8
Éthane	12,6	40,0	11,0	9,4	16,9
Propane	9,2	35,0	8,6	7,1	11,8
Butane	8,4	33,0	6,7	5,2	9,6
Pentane	7,8	29,0	5,4	3,3	8,3
Hexane	7,4	26,0	5,5	<1,0	7,6
Méthanol	36,0	95,0	26,5	33,4	36,3
Éthanol	19,0	66,6	13,6	14,8	20,5
<i>n</i> -Propanol	14,0	49,0	9,6	9,3	14,1
Propène-ol-3	18,0	66,6	12,3	12,9	20,0
Acétylène	85,0	100	100	100	100
Pyridine	12,5	100	10—15	10—15	28
Chlorure de vinyle	30,0	100	30,0	30,0	
Oxysulfure de carbone	30,0	54,0	38,0	50,0	
Hydrogène	75,0	90,0	81,0	91,0	75,0

CONCLUSION

L'importance capitale des limites d'inflammabilité dans la prévention des risques d'explosion nous a incité à rechercher un modèle théorique permettant de les estimer. Le programme de calcul CHETAH apporte une contribution à la résolution de ce problème. Il subsiste cependant encore des difficultés, particulièrement pour l'estimation des limites supérieures.

Dans le cas où la molécule étudiée renferme des hétéro-atomes la connaissance exacte des produits de combustion formés permet d'espérer un résultat correct. Il serait souhaitable de disposer pour tous les types des molécules, des règles analogues à celles établies par Medard [2] pour les composés renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote.

Par ailleurs, le programme "CHETAH" utilise uniquement l'équilibre thermodynamique des équations réactionnelles et ignore la notion d'imbrûlé, or, Maček [12] a montré que l'exploitation des données expérimentales des limites supérieures d'inflammabilité nécessite de prendre en considération la notion de réaction incomplète.

REMERCIEMENT

Cette étude a été effectuée sous contrat No. 79/6360.200.001 de l'Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles, que nous remercions pour sa participation.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H.F. Coward et G.W. Jones, Bulletin 503, Bureau of Mines, 1952.
- 2 L. Medard, Les Explosifs Occasionnels, Vol. 1, Technique et Documentation, Paris, 1979.
- 3 H. Le Chatelier et O. Boudouard, C.R. Acad. Sci., 126 (1898) 1510.
- 4 M.J. Burgess et R.V. Wheeler, J. Chem. Soc., 99 (1911) 2013.
- 5 L.A. Lovachev, Combust. Sci. Technol., 20 (1979) 5.
- 6 B. Lewis et G. von Elbe, Combustion Flames and Explosion of Gases, Academic Press, New York, 2ème édn., 1961.
- 7 W.H. Seaton, E. Freedman et D.N. Treweek, The A.S.T.M. Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program CHETAH, 1974.
- 8 S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, Wiley, New York, 1976, 2ème édn.
- 9 D.N. Treweek, C.A. Alexander, W.A. Seaton, E. Freedman, J.R. Hoyland et W.M. Pardue, The Estimation of Explosive Hazard by Computer, Contract DOT-CG-23223-A, U.S. Coast Guard, Department of Transportation.
- 10 G.D. Muir, Hazards in the Chemical Laboratory, The Chemical Society, Londres, 2ème édn., 1977.
- 11 I. Sax, Dangerous Properties of Industrial Materials, Van Nostrand Reinhold, New York, 2ème édn., 1969.
- 12 A. Maček, Combust. Sci. Technol., 21 (1979) 43.
- 13 W.C. Lothrop et C.R. Handrick, Chem. Rev., 44 (1949) 419.