

## Explosion d'un réacteur d'hydrogénation

Le 27 décembre 1995

### Le Pont-De-Claix (Isère)

### France

Chimie  
Toluènediamine / Dinitrotoluène  
Explosion du réacteur / Incendie  
Lavage  
Erreur humaine  
Organisation / procédures / contrôle  
Victime

### LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

#### Le site :

L'usine de Pont-De-Claix exploite un atelier de fabrication de toluènediamine (TDA) rattaché à l'unité de production de toluène di-isocyanate (produit de base des mousses de polyuréthane). L'installation relève du régime de l'autorisation avec servitude (AS).



#### L'unité impliquée :

L'atelier comprend 2 installations indépendantes d'hydrogénation de dinitrotoluène (DNT) en TDA, ainsi qu'une installation commune de compression d'hydrogène et de séparation du produit fini TDA par distillation. Les 2 installations d'hydrogénation dénommées série A et série C, sont à 50 m l'une de l'autre.

### La fabrication du TDA :

#### **Fabrication :**

Le procédé utilisé (série A) met en œuvre :

De l'isopropanol (solvant), du nickel de Raney (catalyseur) et du dinitrotoluène (DNT) qui sont introduits dans un bac de mélange (R907a) monté sur pesons, puis transférés par pompe dans un bac d'injection (R907b) pour alimenter en continu et sous une pression de 100 bar une série de 5 réacteurs (G901a à G901e).

Au démarrage de la fabrication, un apport de DNT pur est réalisé directement au niveau du bac d'injection (R907b) par une conduite spécifique.

En fonctionnement normal, le mélange est injecté dans les 4 premiers réacteurs, le 5<sup>ème</sup> étant utilisé comme réacteur de finition. L'hydrogène n'est injecté (100 bar) que dans le premier réacteur.

#### **Lavage :**

Les équipements sont lavés à la fin de chaque fabrication :

Les bacs de mélange et d'injection (R907a et 907b) sont nettoyés à l'isopropanol.

Les réacteurs : seul le réacteur G901a est équipé d'épingles de chauffage / refroidissement. Une quantité déterminée d'isopropanol chargée dans le bac d'injection (R907b) est envoyée dans ce réacteur où il est chauffé à 150 °C pour solubiliser le TDA et les goudrons, puis chassé par de l'hydrogène à 100 bar vers le 2<sup>ème</sup> réacteur pour le nettoyer à son tour. Après équilibre des pressions entre les 2 réacteurs et remontée à 100 b, ceux-ci sont vidés via la ligne de vidange générale des réacteurs. L'opération est ensuite reconduite entre le 1<sup>er</sup> et le 3<sup>ème</sup> réacteur, puis entre le 1<sup>er</sup> et le 4<sup>ème</sup> et enfin entre le 1<sup>er</sup> et le finisseur.

### Le réacteur accidenté :

Il s'agit du premier réacteur (G901a), un cylindre creux vertical de 6,80 m de long, de 0,414 m de diamètre extérieur et de 0,039 m d'épaisseur. Ce dernier est équipé de tubulures (épingles) permettant de faire circuler les fluides caloporteurs. Les injections d'hydrogène et de mélange réactionnel sont réalisées en pied de réacteur. Une sonde de température permet de suivre l'évolution de la réaction.

Le réacteur est alimenté par le bac d'injection (R907b) ; le produit hydrogéné est ensuite orienté vers le réacteur G901b.

Le réacteur G901a avait été déposé en janvier 1995 pour lavage puis remis en place en mars 1995. C'est un appareil soumis à la réglementation sur les appareils à pression.

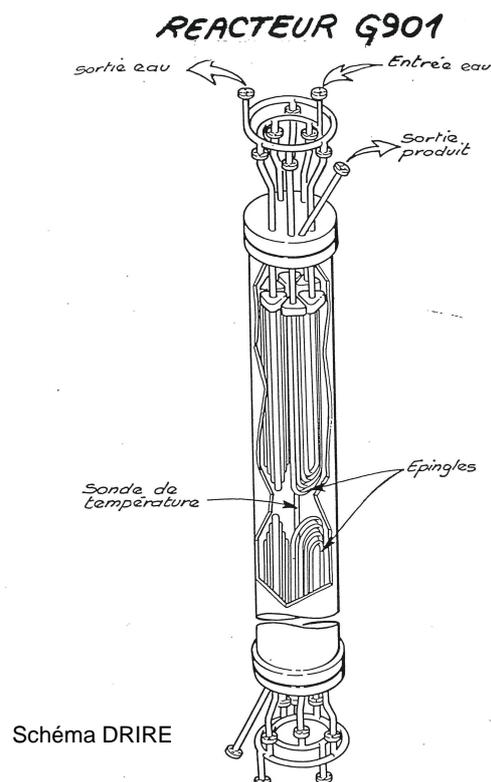


Schéma DRIRE

## **L'ACCIDENT, SON DÉROULEMENT, SES EFFETS ET SES CONSÉQUENCES**

### L'accident :

Le 27 décembre, à 5h15, une explosion se produit au niveau du premier réacteur (G901a) lors du lavage des réacteurs de la série A. Elle est suivie d'un incendie qui est éteint à 5h50 par les sapeurs pompiers de l'usine.

### Chronologie des évènements :

#### ■ Fin d'injection des réactifs :

2h19 : dernier transfert du bac de mélange R907a vers le bac d'injection R907b. Début du passage du dernier mélange.

2h51 : fin du passage du dernier mélange.

#### ■ Lavage des tuyauteries, fin de réaction et vidange des réacteurs :

2h55 : addition de 800 kg d'isopropanol dans R907b. Envoi vers les tuyauteries du réacteur G901a pour rinçage.

3h11 : fin de réaction sur G901b, c, d ; addition d'hydrogène dans G901a.

3h18 : Déclenchement par pression basse H<sub>2</sub> en tête de G901a. Fin de rinçage des tuyauteries à l'isopropanol. Début de la phase d'hydrogénation statique (coupure de H<sub>2</sub> frais).

4h23 : fin de l'hydrogénation statique.

De 4h23 à 4h34 : vidange et décompression des 4 réacteurs et du finisseur. Réacteurs refroidis à 70 °C et isolés entre eux.

#### ■ Lavage des réacteurs :

##### 1<sup>ère</sup> séquence de lavage : lavage de G901a et G901b :

De 4h38 à 4h41 : lavage de G901a : Injection de 150 kg de produit (isopropanol + DNT au lieu d'isopropanol pur, selon l'analyse des causes de l'accident) dans G901a ; en même temps, on chauffe le fond du réacteur à la vapeur.

4h55 : montée en pression du réacteur G901a à 100 bar avec H<sub>2</sub>.

4h55'28" : vidange du réacteur G901a vers G901b. Les pressions s'équilibrent dans les 2 réacteurs puis remontent à 100 bar.

4h58'18" : fermeture de la vanne d'admission d'hydrogène et de la vanne de fond de G901b.

4h59'01" : dégazage de G901a : ouverture de la vanne générale de vidange (VG) vers le bac de stockage R915a.

5h00'41" : fermeture de VG et de la vanne de fond de G901a. Ouverture de la vanne de fond de G901b, vidange et dégazage de ce dernier.

5h01'38" : fermeture de la vanne de fond de G901b et de VG. Toutes les vannes de fond sont fermées.

##### 2<sup>ème</sup> séquence de lavage : lavage de G901a et G901c :

5h04 à 5h07 : transfert de 170 kg de produit (isopropanol + DNT au lieu d'isopropanol pur) de R907b vers G901a

5h07'28" : ouverture de l'admission d'hydrogène pour monter à 100 bar la pression dans le réacteur G901a.

5h08 : explosion du réacteur G901a.



Quatre personnes sont blessées, l'une d'elle, brûlée sur 40 à 50 % du corps, décédera 15 jours plus tard. Deux blessés reprendront le travail à plein temps en janvier 1996, le dernier à temps partiel en mars.

Des fragments du réacteur et de la structure le supportant sont projetés lors de l'explosion.

Pendant l'intervention des pompiers, les eaux du collecteur de l'atelier sont détournées vers le bassin d'urgence du site jusqu'à constat de l'absence d'amine (polluant caractéristique de l'atelier).

### Les conséquences :

Le réacteur accidenté est un appareil soumis aux dispositions de la réglementation sur les appareils à pression de gaz. Cet équipement mis en service en 1963, comporte un volume intérieur de 440 l qui doit résister à une pression d'épreuve hydraulique quinquennale de 240 bar pour une utilisation normale à 160 bar maximum. Au vu des éléments du dossier de l'appareil, il apparaît que les épreuves hydrauliques ont été faites régulièrement et les procès verbaux de visite ne révèlent aucune anomalie significative.

L'explosion d'un appareil sous pression conduit le plus souvent à l'éventration de la capacité avec peu ou pas de projection de débris ; le réacteur s'est ici fragmenté en une quinzaine de morceaux. Les cassures franches indiquent que l'appareil a été soumis à une pression très supérieure aux 240 bar de la pression d'essai et sans doute supérieure à 1 000 bar.

Un employé a été tué et 3 autres agents sont blessés.

Les dégâts matériels sont très importants : L'atelier TDA est hors d'usage, la salle de contrôle est gravement endommagée, le réacteur ainsi qu'une partie des autres équipements implantés dans le blockhaus sont détruits. La maçonnerie fortement éventrée par endroit et les ferrailles tordues témoignent de la violence de l'explosion.



Le souffle de l'explosion et la projection des fragments métalliques résultant de la destruction du réacteur ont déformé le blockhaus isolant l'installation de production. Les projections de fragments hors du blockhaus ont également atteint les équipements environnants, l'onde de choc détruisant quant à elle un mur en parpaing dans la zone de préparation des catalyseurs et déformant les structures du bâtiment de la salle de contrôle en fissurant des murs.

Dans la structure de la distillation, limitrophe au blockhaus, les effets de l'explosion ont provoqué des pertes de confinement et l'inflammation de produits (isopropanol et TDA). Des déformations des structures légères des bâtiments ont également été observées dans l'établissement industriel voisin situé à 150 m du lieu de l'explosion.

L'environnement naturel n'a pas été atteint grâce à la collecte des eaux de l'atelier ; les contrôles effectués le matin de l'accident dans les eaux du DRAC donnent une valeur inférieure à 0,1 mg / l en amines.



Salle de contrôle



Photos DRIRE

Extérieur du bâtiment



Détail du réacteur endommagé

### Échelle européenne des accidents industriels

En utilisant les règles de cotation des 18 paramètres de l'échelle officialisée en février 1994 par le Comité des Autorités Compétentes des Etats membres pour l'application de la directive 'SEVESO' et compte-tenu des informations disponibles, l'accident peut être caractérisé par les 4 indices suivants :

Matières dangereuses relâchées		<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Conséquences humaines et sociales		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Conséquences environnementales		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Conséquences économiques		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Lors de l'accident, plusieurs substances SEVESO sont impliquées, il s'agit du DNT, de l'hydrogène, de l'isopropanol, du nickel et du TDA. Les quantités exactes de ces substances relâchées lors de l'explosion ne sont pas connues. Dans ce cas, l'indice relatif aux quantités de matières dangereuses relâchées est de 1 par défaut (cf. paramètre Q1). L'accident a provoqué la mort d'un employé et blessé 3 autres, ce qui conduit à un indice relatif aux conséquences humaines et sociales de 2 (cf. paramètre H3). Aucune conséquence environnementale n'est observée, conduisant à un indice relatif

aux conséquences environnemental de 0. Les coûts des dommages matériels ne sont pas connus, l'indice relatif aux conséquences économiques n'est donc pas coté.

Les paramètres de ces indices et leur mode de cotation sont disponibles à l'adresse : <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr>.

## L'ORIGINE, LES CAUSES ET LES CIRCONSTANCES DE L'ACCIDENT

---

L'analyse des échantillons de produits dans les équipements montre que du DNT a été introduit dans le premier réacteur (G901a) pendant son lavage à partir du bac d'injection (R907b). En effet, ce dernier contenait 400 kg de DNT cristallisé, Des traces ont également été relevées dans le réacteur, dans la pompe P904a et dans les tuyauteries connexes. Des traces d'isopropanol étaient également présentes au dessus du DNT cristallisé. Les analyses dans le bac R907a n'ont rien révélé. Du catalyseur a également été trouvé dans le réacteur G901a.

Le bac R907b est équipé d'une ligne d'alimentation de DNT qui n'est utilisée que pour préparer le mélange synthétique à hydrogéner lors du démarrage de l'unité après un arrêt de longue durée. Cette opération fait l'objet d'une procédure écrite spécifique. Le dernier arrêt s'est produit le 22 décembre.

Après l'accident, les 2 vannes en série montées sur cette ligne ont été trouvées partiellement ouvertes (ouverture de 10°). Une vérification en présence de l'expert judiciaire a montré que, dans cette position et dans des conditions de fonctionnement identiques à celles de l'unité avant l'accident, ces vannes laissaient passer 500 à 700 kg/h de produit. Ces dernières sont respectivement situées à 0,60 cm et à 1,50 m du sol. Une clé est nécessaire pour les manoeuvrer. Un geste maladroit ayant eu pour conséquence une ouverture malencontreuse de ces équipements paraît peu probable.

Le 23 décembre, entre 19 et 20 h, une coupure s'est produite sur l'alimentation d'hydrogène. L'enregistrement de pesée du bac d'injection R907b est resté horizontal, les vannes étaient donc fermées durant cette période.

L'enregistrement de pesée du bac R907b le 27 décembre, montre que le bac s'est rempli progressivement pendant la phase d'hydrogénation statique à 3h25. A 4h38, un complément a été réalisé, suivi d'une injection évaluée à 150 kg de produit dans le réacteur G901a ; le bac continue ensuite à se remplir.

Les consignes prévoyaient 2 lavages du réacteur G901a et le transfert du premier lavage vers le bac R915. Cependant, les progrès réalisés sur la boucle de catalyseur avaient permis de réduire l'encrassement des réacteurs et par conséquent de supprimer un lavage. Le réacteur G901a n'a donc été lavé qu'une fois et les produits du lavage envoyés dans le réacteur G901b et non vers le bac R915. Ce changement, justifié, n'a pas été retranscrit au niveau des consignes. La suppression d'un lavage a ainsi réduit de 2 500 kg la quantité d'isopropanol introduite dans le bac d'injection R907b, empêchant une dilution suffisante du DNT pur arrivant par les 2 vannes partiellement ouvertes, dilution qui aurait permis d'éviter l'explosion.

L'étude de danger concernant l'unité de fabrication de TDA, indique que l'on ne doit pas faire réagir le DNT pur avec l'hydrogène car la réaction est trop violente. Une dilution du DNT avec de l'isopropanol et du brut d'hydrogénation est donc nécessaire avant introduction dans les réacteurs. Les consignes de fonctionnement de l'atelier prennent en compte cette donnée et dans le procédé utilisé (procédé Bayer), le DNT ne se retrouve qu'en milieu solvant, jamais à l'état pur.

L'exploitant a reproduit en laboratoire l'explosion du DNT pur dans les conditions opératoires proches de celles du lavage lors de l'explosion : pression d'hydrogène à 140 bar, température de 140 à 150 °C en présence du catalyseur. L'essai s'est conclu par une montée rapide de la température et de la pression avec rupture du disque de sécurité de l'autoclave taré à 350 bar. Cette simulation confirme l'hypothèse que l'exothermicité de l'hydrogénation d'une petite partie du DNT a amorcé la décomposition brutale du DNT restant en réchauffant brutalement le milieu réactionnel.

## LES SUITES DONNÉES

---

A la suite de cet accident, la zone entourant le blockhaus de la série A a été interdite d'accès. Cette interdiction a été étendue à la partie couverte des annexes où des matériaux menaçaient de tomber et à la section distillation jouxtant la série A. Cette interdiction sera levée en accord avec l'expert judiciaire mandaté par le parquet et après enlèvement des matériaux instables. Le blockhaus est de nouveau accessible après renforcement de sa structure supérieure par une charpente métallique et installation d'un tunnel d'accès en béton.

Les 2 séries A et C, voisines de 50 m, ont été arrêtées après l'explosion. La section distillation qui a subi un début d'incendie a également été mise en sécurité avec arrêt des transferts et des chauffages.

A partir du 2 janvier, les eaux retenues dans le bassin de rétention du site, contenant 10 mg/l d'amines, ont été évacuées à faible débit avec les eaux usées du site vers le DRAC, la teneur en amine restant toujours inférieure à 0,1 mg/l (débit de 160 000 m<sup>3</sup> / j). Les eaux résiduelles piégées dans les rétentions de l'atelier (100 m<sup>3</sup>) ont été incinérées sur le site. Il en est de même pour les produits organiques récupérés dans les appareils et les produits de rinçage.

Environ 60 m<sup>3</sup> de gravats de toiture et de mur dont des plaques de couverture en fibrociment ont été évacués dans une décharge agréée après vérification de l'absence de pollution organique. Les déchets de démolition du blockhaus ont suivi la même filière. Les déchets organiques solides résultant de nettoyages divers ont été mis en fûts pour incinération dans un centre agréé.

Un arrêté d'urgence est pris le 28/12/1995 à la suite de cet accident.

Souhaitant redémarrer la série C (bac de mélange R907e et bac d'injection R907f), non atteinte par l'explosion compte-tenu de la distance et de la protection assurée par le blockhaus, mais possédant des équipements en commun avec la série A, l'exploitant propose à cet effet de :

- vérifier tous les équipements de la chaîne de fabrication du TDA destinés à redémarrer,
- maintenir l'arrivée de DNT sur le bac de mélange (R907e) mais supprimer celle du bac d'injection (R907f),
- fermer la liaison, par vanne automatique tout ou rien, entre le bac de mélange et le bac d'injection lors du lavage du réacteur,
- prévoir la fermeture de 2 vannes automatiques en série sur l'alimentation du DNT dans le bac de mélange et l'arrêt de la pompe de transfert du bac de mélange vers le bac d'injection lors du lavage des réacteurs,
- installer un bac supplémentaire en amont du bac de mélange (R907e) pour alimenter directement le 1<sup>er</sup> réacteur après une longue durée d'arrêt (appoint en DNT),
- modifier la procédure de nettoyage des réacteurs : lavage en série à la place de leur lavage successif.

En particulier, le lavage ne pourra être possible qu'après isolement réel du bac R907e. Cette disposition nécessite un aménagement de l'ensemble des réacteurs au niveau des épingles pour assurer refroidissement ou chauffage et des mesures au niveau des vannes à manipuler. Le passage d'un processus discontinu à un processus continu évitera au personnel de rentrer dans le blockhaus pour manœuvrer les vannes assurant les transferts d'un réacteur à l'autre.

Le redémarrage de la série C sera précédé d'une vérification complète des installations de fabrication du TDA (Hors série A et annexes propres) et de la salle de contrôle. Les équipements prévus pour éviter l'introduction de DNT pur dans le réacteur seront mis en place. L'inspection des installations classées prend note de la modification du processus de lavage. Le pesage des différents produits (DNT, nickel, isopropanol) est complété par des mesures permettant de les comparer à celles données par le système de pesage en service jusqu'à présent. Cependant, ce redémarrage ne permettra pas de retrouver le niveau antérieur de production de TDA. Pour l'atteindre, l'industriel projette d'installer une ligne de réaction employant une technologie différente. Il s'agit du procédé Tolochimie : les 5 réacteurs Bayer seront remplacés par un seul réacteur et ses annexes. Dans ce procédé, la réaction est conduite sans solvant, le milieu réactionnel contient une mole de TDA pour 4 moles d'eau, la réaction est conduite dans des conditions telles de vitesse d'hydrogénation qu'il n'y a pratiquement pas de DNT dans le réacteur (concentration de l'ordre de 100 ppm). Si le TDA est obtenu de la même façon par hydrogénation sous pression du DNT, le fait de travailler sans solvant inflammable et à pression plus basse (20-25 b au lieu de 100-130 b) est intrinsèquement plus sûr.

Compte tenu enfin de l'aspect du réacteur après l'explosion (réacteur réduit en 15 morceaux, cassures franches) et de la pression élevée atteinte, des analyses métallurgiques sont réalisées sur les pièces récupérées.

## LES ENSEIGNEMENTS TIRÉS

---

### Organisation et contrôles

La prévention des risques se fonde notamment sur la juxtaposition des procédures déclinées par des consignes et par des automatismes fiabilisant parfois certaines opérations spécifiques. Dans le cas présent, des consignes explicites datant du 2/05/94 n'ont pas été respectées (pas d'addition de DNT pendant le lavage). La routine, l'habitude et l'expérience ne justifient pas de déroger aux consignes en vigueur.

Par ailleurs, un contrôle visuel de l'ensemble des vannes aurait dû permettre de constater l'ouverture des 2 vannes. Une barrière supplémentaire telle que l'asservissement des vannes sur cette ligne de DNT aurait empêché son introduction dans le réacteur 901a pendant la séquence de lavage.

### Identification et évaluation des risques d'accidents majeurs, maîtrise des procédés

Compte-tenu de la forte exothermicité de la réaction d'hydrogénation du DNT, plusieurs éléments étaient susceptibles de conduire à l'accident :

- la séquence de lavage par procédé discontinu,
- la configuration de l'installation, notamment la ligne de DNT,

- la modification de la séquence de lavage à la suite de l'amélioration du procédé (encrassage moindre des réacteurs). Cette modification, justifiée, mais non reportée dans les consignes, a empêché la dilution du DNT.

Tous ces points ont conduit à une concentration en DNT insuffisamment dilué dans le réacteur. Ces conditions, vérifiées en laboratoire, ont provoqué l'augmentation de pression et de température nécessaire pour que l'accident se produise.

Une réflexion concernant les risques liés à l'ouverture des vannes de la canalisation de DNT lors du lavage du réacteur à l'isopropanol sous pression de H<sub>2</sub>, ainsi qu'une bonne connaissance du procédé aurait permis d'évaluer les risques et de modifier l'installation avant l'accident. L'analyse des risques réalisée sur l'installation semble avoir été insuffisante.

### **Gestion du retour d'expérience**

Les modifications proposées sur la série C par l'exploitant sont de nature à prévenir le renouvellement d'un tel accident, en particulier, la suppression de la ligne de DNT arrivant sur le bac d'injection. Cette ligne, nécessaire lors du redémarrage de la production, pour effectuer un appoint supplémentaire en DNT dans le premier réacteur est remplacée par la présence d'un bac supplémentaire en amont du bac du mélange. L'installation de vannes supplémentaires, en particulier entre les bacs de mélange et d'injection, contribue à sécuriser le procédé.

Enfin, la modification du processus de lavage permet de renforcer la sécurité du procédé en assurant une continuité de l'opération par mise en série des réacteurs. Ceci permet d'éviter la manipulation de nombreuses vannes et l'intervention du personnel dans le blockhaus. Le passage d'un lavage discontinu à un lavage en continu implique l'aménagement de l'ensemble des réacteurs pour permettre et assurer leur maintien en température.