

# Emballlements de réactions, étude de cas, retour d'expérience

Les emballlements de réactions constituent une source importante d'accidents dans l'industrie. Ils sont dus principalement à la perte de la maîtrise du procédé et touchent de nombreux domaines : chimie, pétrochimie, agroalimentaire, fabrication de plastiques et caoutchoucs, travail des métaux... Les procédés en cause sont eux aussi variés : réaction chimique, polymérisation, distillation, etc. La perte de maîtrise du procédé est liée à différents facteurs que nous examinerons dans cet article. Plusieurs accidents enregistrés dans ARIA<sup>(1)</sup> et survenus en France illustreront nos propos.

## Les causes

### *Les défaillances d'instrumentation*

De nombreuses fabrications de produits sont le fruit de procédés établis avec précision et leur succès réside dans l'établissement d'un cahier des charges strict : température, pression, quantité respective de chaque réactif, vitesse d'agitation... Un écart d'un de ces paramètres par rapport aux conditions établies peut suffire à provoquer la perte de la maîtrise du procédé. ARIA fait état de plusieurs accidents liés à des défaillances d'instrumentation conduisant à l'emballlement de la réaction. Parmi ces dernières, on note des défauts de réglage ou des pannes de pompes conduisant notamment à des débits mal ajustés, donc des quantités de réactifs non respectées, des pannes d'agitateurs, une mauvaise régulation du pH, de la température, défaillances de contrôle commande. Les défaillances d'instrumentation sont parfois liées à la perte d'utilités du site.

### **Aria 44071**

#### **Emballlement de réaction chimique dans une usine pharmaceutique à la suite de la perte de l'alimentation électrique de l'unité**

Un transformateur prend feu à 19h45 au sous-sol d'un bâtiment de production d'une usine pharmaceutique classée Seveso seuil bas. L'alimentation électrique du bâtiment s'interrompt, provoquant l'arrêt des dispositifs d'agitation et de refroidissement des réacteurs. Une réaction exothermique en cours s'emballle dans l'un des appareils. Son disque de rupture taré à 4 bar se rompt, l'évent d'explosion s'ouvre pour protéger l'intégrité du réacteur. Du mélange réactionnel à 70 °C composé de plusieurs produits dangereux (pipéridine, acide acétique, hypochlorite de calcium, méthyl ter-butyl ether, méthanol, pyridine, hypochlorite d'hydroxylamine, isopropanol, chloroformate de benzyle...), au lieu d'être canalisé vers un exutoire dédié, est projeté sur un employé et 6 pompiers en reconnaissance à proximité. Une flaque de 60 m<sup>2</sup> se forme sur le sol.

L'exploitant déclenche son POI et fait évacuer l'établissement. L'intervention s'achève à minuit. L'étude de danger réalisée sur le site n'avait identifié aucun scénario comparable. Aucune alimentation de secours n'était prévue pour garantir le fonctionnement des équipements critiques. Les activités dans le bâtiment accidenté et sur le parc de stockage de solvant associé sont suspendues jusqu'à ce que les systèmes de sécurité (centrale de détection incendie et extinction automatique) soient à nouveau opérationnels. Dans l'attente, l'exploitant instaure une surveillance permanente par un rondier. Un diagnostic sur toutes les installations électriques du site est réalisé avec étude d'une alimentation de secours sur les équipements critiques liés à des réactions exothermiques : refroidissement, agitation, sondes de température et de pression...

### *Les erreurs humaines*

Elles constituent une source importante de perte de maîtrise du procédé. Les accidents recensés dans ARIA montrent qu'il peut s'agir d'une vanne laissée ouverte, de l'oubli d'une étape dans la fabrication du produit, de l'introduction trop rapide ou d'un excès d'un des réactifs, d'une mauvaise initiative de l'opérateur comme l'ajout supplémentaire d'une quantité de catalyseur pour initier la réaction qui ne

démarré pas, accident présenté ci-dessous. Un autre accident fait état de l'ajout d'un produit à la place d'un autre.

## Aria 40496

### Explosion d'une colonne d'un réacteur chimique

Dans l'un des ateliers d'une usine fabriquant des intermédiaires de synthèse organique, une réaction s'emballe et une explosion (environ 1 kg équivalent TNT) a lieu à 21h10 dans la colonne de verre de 3,5 m de haut surplombant un réacteur de 3 000 l. L'explosion provoque un départ de feu dans l'unité. Un nuage de 110 kg d'acide chlorhydrique (HCl) se forme au-dessus du site, puis se disperse en quelques minutes grâce au vent favorable. Le bruit alerte les opérateurs qui mettent les installations en sécurité à 21h12, le POI est déclenché. Les employés commencent à lutter contre l'incendie avec les moyens internes. A leur arrivée, à 21h20, les pompiers maîtrisent l'incendie à 21h40.

L'un des 12 employés de l'unité présente des troubles auditifs dus à l'explosion. Les dommages matériels s'élèvent à 700 k € : bardage léger et charpente métallique du bâtiment, instrumentation, colonne et installation de reflux du réacteur, ainsi que les installations électriques et pneumatiques du bâtiment accidenté et du bâtiment voisin suite aux effets thermiques.

Le jour de l'accident, une fabrication par batch était en cours depuis 15 h par addition à froid de 1 000 kg d'un composé éthylénique liquide avec 750 kg d'un composé silylé liquide très inflammable et volatile (hydrosilane). Le mélange homogène devait ensuite être versé dans un 2<sup>ème</sup> réacteur à 100 °C en présence de catalyseur (acide chloroplatinique hydraté) pour former le produit final. La maîtrise de la réaction d'hydrosilylation est assurée par l'introduction progressive du mélange. A 21h10, une montée brutale de la température du mélange a provoqué une surpression et l'éclatement pneumatique de la colonne. L'hydrosilane s'est hydrolysé en HCl au contact de l'air humide et s'est aussi décomposé en hydrogène à l'origine du départ de feu.

L'enquête montre que pour compenser la perte d'activité du catalyseur (7<sup>ème</sup> batch consécutif) entraînant un rallongement de la durée du batch, un opérateur prend l'initiative d'introduire une dizaine de grammes de catalyseur neuf dans le réacteur en même temps que les matières premières. Les études bibliographiques et les essais en laboratoire montrent en effet que la réaction ne peut s'amorcer dans le réacteur à basse température (5 – 20 °C), l'écart avec la température nécessaire à la synthèse (90 °C) apparaissant comme un garant de la sécurité réactionnelle de cette modification jugée mineure. Pourtant, les essais menés par l'exploitant après l'accident révèlent qu'à ces températures, une réaction d'hydrosilylation exothermique peut survenir après une période d'induction de plusieurs heures en présence de traces d'alcool. Le catalyseur ayant été mis en solution avec une cétone, une quantité infime de cétone (de l'ordre de 0,01 %) s'est retrouvée dans le mélange au sein du réacteur et a été réduite en alcool par l'hydrosilane. Malgré un processus d'analyse des risques réactionnels rigoureux et la synthèse de 36 batch sans accidents en 6 ans, l'accident s'est produit sur le seul batch pour lequel le procédé a été légèrement modifié. L'exploitant rappelle aux opérateurs que 1) selon les critères de sécurité de l'usine, cette modification aurait dû être classée comme notable et faire l'objet d'une analyse collégiale approfondie avant sa mise en œuvre 2) toute modification unilatérale d'un procédé doit être motivée et faire l'objet de mesures de sécurité compensatoires.



### *La présence de résidus, de dépôts, ajouts accidentels*

De nombreux accidents sont liés à des réacteurs, cuves, canalisations ou colonnes de distillation mal nettoyés contenant des impuretés, des résidus qui s'accumulent ou encore des ajouts accidentels de substances non désirées. Ces résidus, impuretés ou autres produits sont susceptibles de réagir avec les réactifs lors de leur introduction, conduisant à une réaction incontrôlée.

#### **Aria 7069\***

##### **Explosion dans une unité batch / Rejet de SO<sub>2</sub>**

Dans une usine de chimie fine, un réacteur explose à 22h30 lors de la chloration d'un alcool par du chlorure de thionyle (SOCl<sub>2</sub>). La réaction peu exothermique est effectuée en milieu solvant (1,2 dichloroéthane ou DCE), sous légère dépression et à une température de 70 °C maintenue par injection vapeur. Le réacteur contient au départ le SOCl<sub>2</sub> en solution dans le DCE, l'alcool est ensuite ajouté sous contrôle durant 30 h. Lors de l'accident, le réacteur est alimenté depuis 3 h par des charges successives de 200 l d'alcool, la 1<sup>ère</sup> coulée n'est pas encore achevée. Le suivi effectué par 2 opérateurs dont l'un en formation comprend un contrôle horaire de la température et de la dépression ; aucune anomalie n'a été observée jusqu'alors.

Vers 21h30, l'opérateur place en position arrêt le sélecteur du coffret de commande de la goulotte d'introduction lorsqu'il est alerté par un bruit accompagnant la rupture du disque de protection de la colonne en verre raccordée au réacteur et aperçoit de la fumée au niveau des joints du disque. L'opérateur ferme la vanne d'introduction d'alcool et se dirige vers la vanne de fermeture de l'injection de vapeur quand il constate que les fuites s'amplifient sur la colonne. Il quitte alors l'unité, demandant à son collègue de le suivre quand l'explosion se produit.

Un disque de rupture taré à 0,3 bar et la verrerie surmontant l'appareil ont éclaté. L'explosion ou les gaz toxiques émis après le bris des équipements entraîne le décès de l'opérateur en formation tardant à quitter les lieux.

La goulotte d'introduction dispose de 2 vannes. La vanne haute (côté chargement) sera retrouvée fermée et la vanne basse (côté réacteur) ouverte avec inversion des flexibles de commande pneumatique. Ces constats conduisent à privilégier l'hypothèse d'un ajout accidentel d'eau dans le milieu réactionnel via la goulotte. La simulation en laboratoire d'un tel ajout montre que l'hydrolyse du SOCl<sub>2</sub> avec formation de SO<sub>2</sub> et d'HCl conduit à une montée en pression brutale.

L'accident est dû à la conjonction de plusieurs éléments : inversion des flexibles de commande de la vanne basse de la goulotte induisant une position contraire à la logique de l'automate local, non consignation de la goulotte utilisée lors d'une synthèse précédente conduisant à l'introduction accidentelle d'eau, action inopportune sur le coffret de commande de la goulotte.

L'exploitant modifie les goulottes pour empêcher l'inversion des flexibles et met en place des synoptiques de positionnement des vannes ainsi qu'un système de consignation mécanique. Il remplace les équipements en verre par du matériel en acier vitrifié pour les réacteurs dont les réactions génèrent des gaz et prévoit l'enregistrement systématique des paramètres du procédé. Il renforce également la signalisation des moyens de secours, d'intervention et des issues de secours. Des mesures générales sont également prises ou améliorées : contrôle, qualification ou reconfiguration si nécessaire des équipements avant tout démarrage d'un nouveau batch, mise en place d'un cahier de suivi des anomalies au niveau de chaque unité, audits systématiques et périodiques des unités/procédés avec examen de la configuration des installations et de leur environnement en liaison avec les documents de fabrication, port obligatoire du masque de fuite.

Au-delà de la défaillance matérielle, de l'erreur humaine ou de la présence de résidus, on trouve bien souvent des défaillances organisationnelles : absence ou insuffisance des contrôles, procédures absentes, inadéquates ou non respectées, formation insuffisante des opérateurs, procédés ou modifications de procédés non optimisés, risques mal identifiés, analyse de risques insuffisante...

En effet, les risques liés à la réaction mise en jeu ne sont pas toujours évalués correctement, notamment lors de la mise en place du procédé qui nécessite souvent de passer d'une échelle de laboratoire à une échelle industrielle. Une fois les conditions définies et l'analyse de risque validée, les opérateurs doivent être formés au procédé et avertis des dangers liés à celui-ci et aux substances utilisées. Ces étapes essentielles peuvent être négligées pour des impératifs de production ou des arbitrages coûts / risques. Pour ces mêmes raisons, le personnel se retrouve parfois contraint d'assurer dans un minimum de temps un nombre d'opérations important, négligeant alors la surveillance de réactions potentiellement dangereuses. La formation du personnel associée à des rappels réguliers permet aussi d'éviter une dérive fréquente qui consiste à reproduire des gestes sans se poser la question du pourquoi, à prendre des initiatives malvenues, voire oublier une étape par manque d'attention.

## Aria 7135\*

### Rejet à l'atmosphère du mélange réactionnel d'un réacteur de polymérisation de résines formo-phénoliques

Sur un site chimique, le disque de sécurité taré à 1,5 bar d'un réacteur de 15,2 m<sup>3</sup> se rompt dans un atelier de résines formo-phénoliques. La production par batch s'étale sur 10 h. Le formol et le phénol sont chargés dans le réacteur chauffé, puis la soude utilisée comme catalyseur est introduite progressivement dans l'appareil maintenu sous vide.

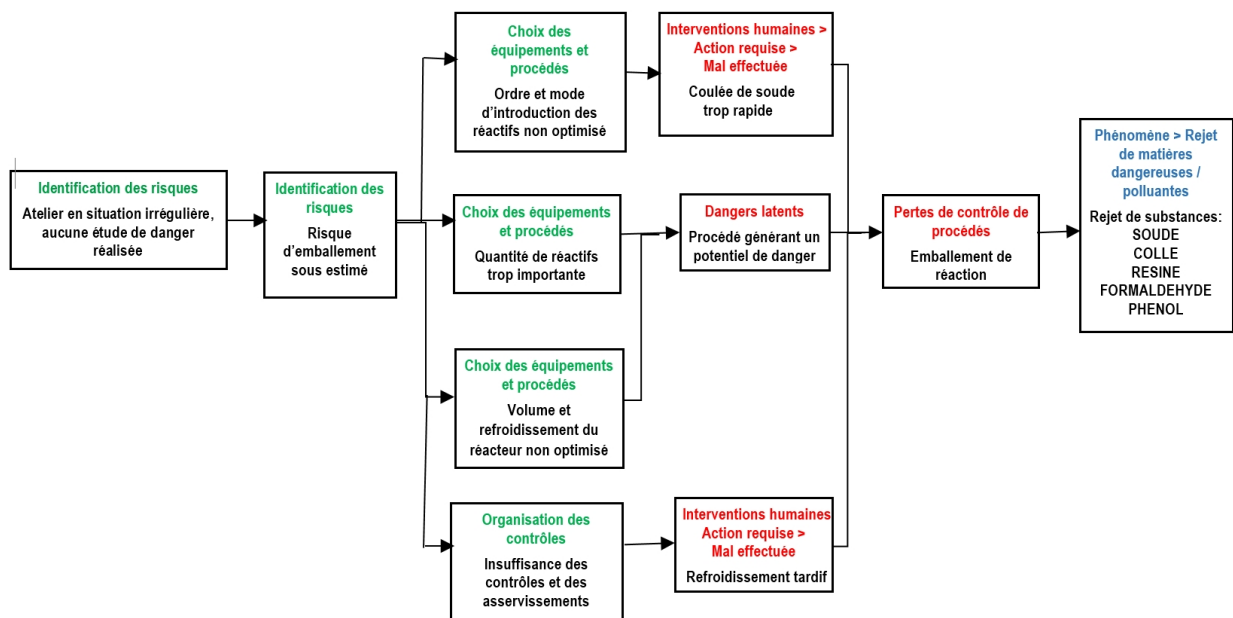
Le jour de l'accident, les 3 réactifs sont introduits dans le réacteur, puis la réaction s'emballe avec montée en température / pression de l'enceinte et rupture du disque taré protégeant l'installation ; 6 t de milieu réactionnel (formol 11,5 %, phénol 0,6 %, soude et résine) expulsées par le toit, retombent dans et hors l'usine jusqu'à 400 m de distance. Des potagers et les carrosseries de plusieurs voitures sont atteints.

L'exploitant nettoie son site. L'analyse des sols et végétaux montre la présence de phénol (de 0,02 à 4,08 mg/kg). Une partie des légumes des potagers est récupérée pour destruction et un champ de blé atteint par les retombées de substances chimiques est fauché. Les dommages sont remboursés.

Après une coulée trop rapide de soude, aggravée par un chargement important du réacteur, le refroidissement de ce dernier a été engagé trop tardivement (12 min après l'élévation de température selon les enregistrements). Les quantités de produits sont très importantes, même si ces dernières sont selon l'exploitant conformes au mode opératoire (environ 15 500 kg pour un réacteur de 15,2 m<sup>3</sup>). La réaction s'est emballée alors que les dispositifs de refroidissement du réacteur qui a atteint 127 °C ne fonctionnaient pas.

Le haut niveau de chargement du réacteur, l'insuffisance des capacités de refroidissement disponibles et l'inadaptation des températures de consigne ont ainsi empêché la maîtrise du procédé réactionnel. De plus, le chargement de tous les principaux réactifs en début de cycle en contradiction avec les bonnes pratiques professionnelles a favorisé l'emballement de la réaction. L'atelier n'avait pas les autorisations réglementaires nécessaires pour fabriquer cette résine d'un nouveau type, aucune étude de dangers du procédé et de l'installation n'avait été réalisée préalablement.

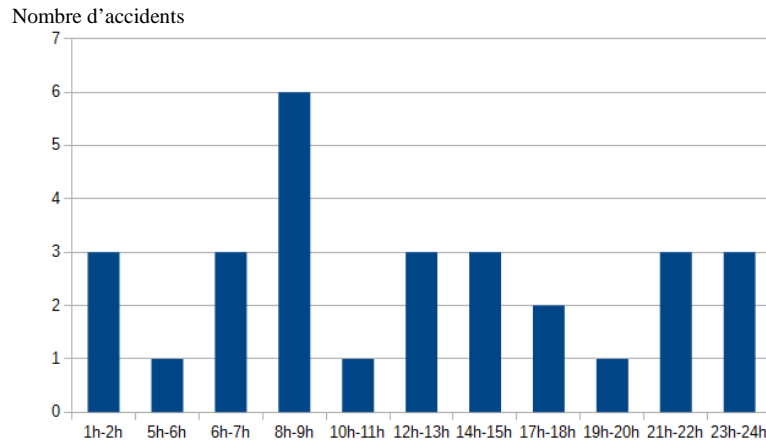
L'exploitant modifie son procédé au profit d'une coulée continue de formol pour un meilleur contrôle de l'exothermicité. Les quantités des réactifs sont réduites et le suivi des paramètres de fonctionnement du réacteur et du déroulement de la réaction chimique est amélioré.



### Les circonstances

Les phases de démarrage et d'arrêt constituent bien sûr une des circonstances de pertes de maîtrise de procédé fréquemment rencontrées mais pas seulement, les transferts de substances, pompage, destruction peuvent aussi conduire à la perte de maîtrise de procédé, ainsi que les périodes de

maintenance. Cependant, près de la moitié des accidents recensés pour notre étude ont eu lieu en cours d'exploitation. Un examen de l'heure de survenue des accidents (lorsqu'elle est connue) sur la quarantaine d'accidents significatifs retenus pour cette étude, montre que les périodes les plus fréquentes sont le matin de 6 h à 9 h (démarrage / changement de postes), puis le milieu de journée, 12 h-14h30 (effectifs réduits / changement de postes) et la tranche horaire allant de 21 h à 2 h du matin (effectifs réduits / changement de postes).



## Les conséquences

La perte de maîtrise de procédé conduit souvent à une réaction chimique violente avec comme conséquences possibles :

- Une explosion ou un incendie, soit de l'équipement (réacteur, cuve, colonne de distillation...) soit des substances libérées s'il s'agit de substances inflammables ou explosibles ;
- Des blessures plus ou moins graves, voire le décès de personnes, soit à cause d'intoxications liées à la mise à l'air de substances toxiques, aux fumées d'incendie, soit à cause des dégâts matériels occasionnés, aux chutes d'équipements ;
- Une pollution du milieu naturel à la suite de la dispersion des matières dangereuses libérées ou générées ;
- Des dommages matériels allant de la déformation de l'équipement, sa rupture, voire même la destruction du bâtiment concerné et éventuellement des alentours.



Aria 161 : Explosion et incendie dans une usine chimique. Un opérateur débutant est laissé sans encadrement vers 1 h pour s'occuper d'un procédé mis en œuvre pour la deuxième fois seulement et dont le mode opératoire ne précise pas l'ordre d'introduction des réactifs.

## Aria 7956\*

### Explosion / Incendie dans un atelier de synthèse d'une usine chimique

Une explosion et un incendie se produisent la nuit dans un atelier de synthèse de toluène di-amine (TDA) par hydrogénation du dinitrotoluène (DNT) en présence de nickel de Raney, en arrêt programmé pour maintenance. Les pompiers internes maîtrisent l'incendie 35 mn plus tard ; 4 employés sont hospitalisés. L'un d'eux, qui manœuvrait des vannes pour laver les réacteurs d'hydrogénation à l'isopropanol, est brûlé à 40-50 %, il décèdera 15 jours plus tard. L'atelier est détruit : réacteur éclaté, blockhaus abritant l'atelier déformé par l'action conjointe de l'onde de souffle et la projection de fragments, mur en béton armé ouvert, ferrailles tordues, salle de contrôle endommagée... Des vitres sont cassées dans un rayon de 50 à 100 m, l'unité de distillation limitrophe au blockhaus est endommagée et laisse fuir de l'isopropanol et du TDA qui participeront à l'incendie. Des bâtiments de l'établissement industriel voisin situé à 150 m subissent des déformations des structures légères. Le vent disperse les polluants gazeux émis (CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> et imbrûlés organiques). L'impact sur l'environnement est limité.

D'après l'enquête effectuée, l'explosion est la conséquence de l'envoi de DNT pur dans un des réacteurs en cours de lavage par le circuit utilisé lors du démarrage de la fabrication. Deux vannes en série équipant cette ligne d'alimentation en DNT sont retrouvées partiellement ouverte (10°) après l'accident, laissant vraisemblablement passer un débit de 500 à 700 kg/h de produit dans le réacteur. L'exothermicité de l'hydrogénation d'une petite quantité de DNT a probablement amorcé la décomposition violente du DNT restant en réchauffant brutalement le milieu réactionnel.

Des mesures sont prises pour empêcher l'envoi de dinitrotoluène pur dans le réacteur : suppression de l'arrivée de DNT sur le bac d'injection, ajout de 2 vannes automatiques tout ou rien sur la canalisation d'alimentation en DNT du bac de mélange, fermeture de la liaison (par vanne automatique tout ou rien) entre le bac de mélange et le bac d'injection pendant la phase de lavage du réacteur, modification de la procédure de lavage (passage d'un lavage discontinu à un lavage en continu), aménagement de l'ensemble des réacteurs pour limiter l'intervention du personnel dans le blockhaus...



La salle de contrôle



L'atelier

## Le retour d'expérience

Les différents accidents présentés ainsi que ceux de l'échantillon étudié montrent que la gestion et l'identification des risques sont souvent en cause. Lors de la mise au point d'un procédé, la question de la stabilité et/ou la toxicité des réactifs doit toujours être abordée ainsi que la réactivité des substances entre elles. Ceci implique de connaître parfaitement les caractéristiques de la réaction chimique (température, pression, cinétique, etc) avant la conception de l'unité et si c'est le cas, les autres réactions susceptibles de se produire notamment en cas de dérive du procédé. Les conditions optimales de la réaction doivent être déterminées par une étude réalisée au préalable en ne perdant pas de vue les questions suivantes :

- que se passe-t-il si l'on s'écarte de ces conditions, quelle est la marge dont on dispose concernant la température, la pression du réacteur ;
- quels volumes (réacteur/réactifs) et quel moyen de refroidissement doit-on prévoir dans le cas d'une réaction exothermique pour garder la maîtrise du procédé ;
- quels organes de sécurité doit-on prévoir et où doit-on les placer pour garantir leur efficacité en cas de perte de maîtrise du procédé ;
- quels organes de contrôle doit-on prévoir (sondes de température, pression - capteurs adaptés à la cinétique de réaction et/ou à celle d'une dérive éventuelle du procédé) et quels asservissements pour vérifier et assurer le bon déroulement du procédé ;
- A-t-on pensé à la gestion des indisponibilités des capteurs et organes de sécurité (doublons, modes communs...)
- quels matériaux utiliser pour le réacteur et équipements connexes (par exemple, éviter les équipements en verre en cas de réactions accompagnées d'un dégagement gazeux, éviter les incompatibilités contenant contenu...)
- pour les procédés batch, dans quel ordre les réactifs doivent-ils être introduits, à quelle vitesse ;
- les risques spécifiques liés aux opérations de transfert (introduction des réactifs, de solutions de lavage dans le réacteur à partir d'un réservoir, vidange, etc...) ont-ils fait l'objet d'une analyse ;
- y-a-t-il des substances chimiques voisines, susceptibles d'entrer en contact avec celles impliquées dans le procédé et d'interagir...

Pour mener à bien une analyse de risque pertinente, des méthodes existantes telles que la méthode LOPA (Layer Of Protection Analysis) permettent d'évaluer la réduction du risque en analysant la contribution des différentes couches qui englobent l'ensemble des barrières, depuis la conception du procédé jusqu'aux mesures de secours en cas d'accident. La mise en place d'un Système Instrumenté de Sécurité (SIS) permet d'éviter qu'une situation de fonctionnement dégradé dégénère jusqu'à l'accident (mise en place de capteurs mesurant les paramètres de réaction, analyse d'un éventuel écart par rapport aux conditions définies et si nécessaire mise en sécurité du procédé).

Une fois le procédé établi, le personnel doit être formé et averti des risques en cas d'écart par rapport aux conditions définies par le cahier des charges. La formation du personnel et l'établissement de consignes et procédures sont indispensables pour éviter les dérives et les initiatives malheureuses des opérateurs. Toute modification même jugée mineure doit être effectuée après une évaluation complète des conséquences possibles sur le procédé et la décision finale doit faire l'objet d'une concertation. La signalisation tant au niveau du procédé (vannes, canalisations, cuves, etc..) qu'au niveau des moyens de secours (extincteurs, RIA), issues de secours, ne doit pas être négligée. Chaque fois que cela est possible, l'automatisation du procédé doit être mise en œuvre pour réduire l'intervention du personnel et donc limiter l'erreur humaine à condition que les organes de sécurité et de contrôle garantissent le bon fonctionnement du procédé. En cas d'opérations particulièrement à risque, un double contrôle par deux opérateurs est recommandé. Enfin, plusieurs accidents sont liés à la perte d'utilité de l'unité. Il est donc important de prévoir une alimentation de secours sur les équipements critiques liés à des réactions exothermiques.

Véronique Pasquet  
Chargée de recherche CNRS  
Ministère du Développement Durable  
Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industriels (BARPI)

(1) ARIA : base de donnée sur les accidents technologiques accessible par [www.aria.developpement-durable.gouv.fr](http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr)

(2) \* Accidents ayant fait l'objet d'une fiche détaillée consultable sur ARIA