



# Evaluation des études de dangers dans le secteur de la chimie fine

Recueil de bonnes pratiques à l'attention des inspecteurs des installations classées



# Introduction

La chimie fine, qui se caractérise par la mise en œuvre de procédés de fabrication discontinus, représente au niveau national quelques 120 établissements de profil et de taille divers, selon un recensement récent établi conjointement par l'Union des Industries Chimiques (UIC) de Rhône-Alpes et l'inspection des installations classées (IIC) dans le cadre d'un groupe de travail national.

Ces établissements sont pour l'essentiel des fournisseurs des grands groupes de la chimie, de la pharmacie, de la cosmétique, de l'agrochimie ou encore de l'agro alimentaire. Du fait des procédés et des caractéristiques des substances et préparations fabriquées ou mises en œuvre, ces établissements sont pour la plupart classés SEVESO.

Malgré la diversité de leurs productions ces entreprises présentent de nombreux points communs, utilisent des matériels présentant certaines similitudes et font face au quotidien à un ensemble de contraintes et de risques similaires.

La législation relative à ces établissements n'a cessé d'évoluer depuis les années 70, en particulier par la prise en compte du retour d'expérience consécutif à certains accidents majeurs.

En France, les dernières évolutions découlent de la loi n°2003-699 du 30 juillet 2003 relative à la prévention des risques technologiques et naturels et à la réparation des dommages, initiée par l'accident d'AZF à Toulouse le 21 septembre 2001. En ont résulté notamment des modifications importantes du décret du 21 septembre 1977, texte cadre de la réglementation des ICPE, et de l'arrêté du 10 mai 2000 relatif à la prévention des accidents majeurs.

Concernant l'élaboration des études de dangers, l'arrêté du 10 mai 2000 modifié (publié le 7 octobre 2005) impose que la sécurité des installations soit appréciée désormais en référence à des bonnes pratiques consignées dans des guides reconnus, établis par branche professionnelle. De ce fait, les professionnels de la chimie fine se sont orientés vers la réalisation d'un guide des bonnes pratiques dans le domaine de la sécurité industrielle.

L'arrêté du 10 mai 2000 modifié prévoit, dans le cas où ces référentiels ne verraient pas le jour, de comparer les installations à des établissements récents de nature comparable. Cette éventualité est intéressante, mais difficile à appréhender par les inspecteurs des installations classées qui peuvent avoir du mal à identifier des installations comparables dans leur environnement immédiat.

L'objectif du présent recueil est de pallier cette difficulté. Il a été établi sur la base de l'observation de bonnes pratiques dans certaines usines, parmi les plus récentes de la chimie fine, identifiées au plan national. Il vise à permettre à ses utilisateurs d'affiner leur évaluation d'une installation particulière, de hiérarchiser la lecture des études des dangers et surtout d'identifier clairement les quelques phénomènes susceptibles d'être à l'origine d'accidents très graves. Ces phénomènes nécessitent en effet une vigilance particulière de l'inspection des installations classées, notamment à la veille de prescrire les premiers PPRT.

A cette fin, ce document a en particulier pour objectif de constituer un outil pratique pour l'évaluation et la prescription des mesures de maîtrise des risques en chimie fine. Il n'a pas vocation à remplacer le guide EDD du 28 décembre 2006. Ainsi, il ne reprend pas les notions définies et/ou demandées par ailleurs dans la réglementation.

Pour atteindre ces objectifs, le document est structuré de la façon suivante :

- Accidentologie et retour d'expérience
- Phénomènes dangereux incontournables
- Risque chimique réactionnel
- Mesures techniques de maîtrise du risque chimique
- Elaboration de prescriptions

! Attention : ce recueil détaille plus spécifiquement les mesures de maîtrise des risques techniques. Il est important de ne pas oublier les mesures organisationnelles. Certaines de ces mesures sont prises en compte dans les exemples de prescriptions. Elles sont par ailleurs développées dans le référentiel professionnel «Chimie Fine», rédigé par l'UIC.

# Sommaire

<b>Accidentologie et retour d'expérience</b>	
■ Introduction	3
■ Des accidents qui ont marqué les mémoires	
▫ Seveso (1976)	4
▫ Bhopal (1984)	6
▫ Griesheim (1993)	8
▫ Acide peracétique (2005)	10
▫ Emballément réaction phénol-formaldéhyde (2001)	11
<b>Phénomènes dangereux incontournables</b>	
■ Typologie et effets	14
■ Cas de la chimie fine	14
■ Intensité, seuils et distance d'effets : principes de modélisation	17
■ Exemple d'application : réacteur de synthèse de l'acrylonitrile	19
■ Nœud papillon : arbre des événements	23
■ Hiérarchisation des scénarios d'accident	24
<b>Risque chimique réactionnel</b>	25
■ Notion d'emballement thermique	26
■ Prévention de l'emballement thermique	27
■ Reconnaître les composés instables	30
■ Reconnaître les réactions instables	31
■ Méthodes expérimentales pour l'obtention des données thermiques	35
■ Nœud papillon : arbre des causes	36
<b>Maîtrise du risque chimique</b>	37
■ Mesures techniques de maîtrise des risques	37
■ Nœud papillon : mise en place des barrières	39
■ Autres éléments intéressants	
■ Fiches	
▫ La sécurité instrumentale	40
▫ Inhibiteur et « Quench »	42
▫ « Vide-vite » ou « dump tank »	43
▫ Dispositifs de décharge	44
▫ Colonnes de lavage	46
▫ Le « Catch tank »	47
▫ La gestion des utilités	48
▫ Le chargement du réacteur	49
▫ Les flexibles	52
<b>Elaboration des prescriptions</b>	53
■ Guide de lecture pour les établissements du secteur de la chimie fine	53
■ Modèle de prescriptions	55
<b>Bibliographie</b>	59

# Accidentologie et retour d'expérience

L'accidentologie constitue un élément incontournable de toute évaluation des risques et doit apparaître dans toute étude de dangers.

L'inspection des installations classées doit être particulièrement attentive à cette question. À ce titre, elle doit s'acquitter de plusieurs obligations, et notamment d'une obligation de connaissance.

Ce chapitre a pour premier objectif de rappeler quelques accidents, souvent lourds de conséquences, qui ont marqué l'histoire industrielle. Une connaissance minimale de ces accidents apparaît indispensable à l'exercice éclairé de la mission des inspecteurs des installations classées, au moins en terme d'identification des enjeux attachés à l'occurrence de ce type d'évènement.

Le second objectif est d'inciter les inspecteurs à s'enquérir dans le détail de l'accidentologie spécifique des sites dont ils assurent le contrôle, et de les encourager à mettre en place une veille sur ces questions<sup>1</sup>.

Au quotidien, un inspecteur d'un site de chimie fine doit faire en sorte d'être tenu informé des incidents et dysfonctionnements. Il doit porter une appréciation proportionnée sur la façon dont l'exploitant aura décrit, analysé, répertorié chaque incident et en aura tiré les leçons. L'écoute attentive de ces « signaux faibles » se cultive. Elle enrichit la compréhension des installations contrôlées, favorise une appréhension rapide des études de dangers et contribue efficacement à la prévention d'évènements plus graves.

Le résultat de cette écoute, exposé de façon pédagogique dans le cadre des comités locaux d'information et de concertation (CLIC) contribue par ailleurs à favoriser l'insertion des établissements dans leur environnement. Il fournit aux personnes potentiellement exposées à un accident une indication concrète du niveau de vigilance dont font l'objet les installations à risques.

<sup>1</sup> Outre le site du BARPI (<http://aria.ecologie.gouv.fr/>), l'inspecteur pourra utilement consulter les informations sur le site CCPS (US Center for Chemical Process Safety) dont la lettre d'information mensuelle est également disponible en français. S'inscrire sur <http://www.aiche.org/CCPS/Publications/Beacon/index.aspx>.

# Seveso (1976)



Délimitation de la zone interdite, après l'accident

## Les circonstances

L'usine d'ICMESA, située à 12 km de Milan (Italie), est spécialisée dans la production de parfums et de produits pharmaceutiques. Un des départements de l'usine assure la fabrication du 2,4,5 trichlorophénol (TCP), agent bactéricide utilisé dans la formulation de dentifrice et de talc.

Ce produit est obtenu par hydrolyse alcaline du 1,2,4,5 tetrachlorobenzène en présence de soude caustique et d'un mélange d'éthylène glycol et de xylène. **Cette réaction est connue pour avoir déjà occasionné des accidents sérieux.** L'unité de production regroupe 3 réacteurs de 10 000 litres ainsi que divers équipements (colonnes, condenseurs, pompes...) sur une superficie de 230 m<sup>2</sup>.

## La chronologie de l'accident

Le vendredi 9 juillet 1976 à 16h, le cycle de production du 2,4,5 TCP est démarré, avec plus de 10 heures de retard par rapport aux conditions habituelles. Pendant la nuit du 9 au 10 juillet, la température monte jusqu'à 136 °C et le xylène est distillé.

La distillation sous vide de l'éthylène glycol est ensuite démarrée puis interrompue après 1 heure  $\frac{3}{4}$ . En fin de poste, à 5h du matin, le chauffage est arrêté et la pression atmosphérique est rétablie alors que seulement 15 % du solvant est distillé. Les opérateurs quittent leur poste à 6h après avoir arrêté l'agitation et en laissant le réacteur avec son contenant sans surveillance pour le week-end. Suite à une modification récente du mode opératoire, le réacteur n'a pas été refroidi avant d'être laissé à l'arrêt.

A 12h37 (soit 6h30 plus tard), **le disque de rupture, taré à 3,8 bars se rompt. Aucun système de collecte n'étant prévu en aval du disque, un nuage rougeâtre contenant de la dioxine s'échappe à l'atmosphère** via la cheminée du bâtiment de production, le panache s'élevant à plusieurs mètres de hauteur.

## Les faits

Le 10 juillet 1976, un emballement de réaction a lieu dans un des trois réacteurs alors que la réaction principale d'hydrolyse alcaline est terminée et que **la masse réactionnelle est laissée sans surveillance pour le week-end.**

Cet événement conduit à une mise sous pression du réacteur, à une rupture du disque et à une dispersion de la masse réactionnelle par une conduite ouverte en toiture.

Au moment de l'accident, le réacteur contient environ 5 tonnes de masse réactionnelle mais aussi environ 1 kg d'un produit hautement toxique connu sous le nom de **dioxine.**

## Les conséquences

Dans les jours qui suivent, 447 personnes sont soignées pour des brûlures caustiques. Dans le mois suivant, des symptômes de chloracnée liés à l'empoisonnement par la dioxine sont identifiés chez 193 habitants de la zone concernée, essentiellement sur des enfants. Au total, plus de 45 000 personnes ont été exposées dont 40 000 étaient encore sous suivi épidémiologique 30 ans après l'accident.

Cet accident a conduit à une véritable catastrophe écologique : outre les 3 300 animaux domestiques morts intoxiqués, il faut abattre près de 70 000 têtes de bétail. De plus, les sols agricoles et les maisons nécessiteront de lourds travaux de décontamination.

## Une succession d'erreurs et de défaillances

- ❑ Les conditions de chauffe du réacteur étaient anormales.
- ❑ Le mélange réactionnel a été maintenu en température sans avoir vérifié au préalable sa stabilité thermique sur cette durée d'exposition.
- ❑ Le disque de rupture n'était pas dimensionné pour un scénario d'emballement de réaction.
- ❑ Le rejet de cet événement n'était pas collecté.
- ❑ Depuis le début de l'exploitation de ce procédé, le mode opératoire avait subi plusieurs modifications successives.
- ❑ Le milieu réactionnel a été laissé sans surveillance, décision prise sans connaissances précises concernant sa stabilité thermique.



Décontamination suite à l'accident de SEVESO

## A retenir

- ❑ Une réaction très minoritaire s'est trouvée favorisée par des conditions anormales du procédé.
- ❑ Si un emballement de réaction se produit dans le réacteur, le rejet de mélange réactionnel peut se trouver sous forme diphasique gaz-liquide et être dispersé dans l'environnement sous forme d'aérosol. Le rejet direct à l'atmosphère par les organes de décharges d'un réacteur doit être évalué (probabilité, intensité, gravité et cinétique), positionné dans la grille MMR et traité en tant que de besoin.
- ❑ La toxicité du rejet diphasique n'était pas liée aux produits normaux de la réaction principale mais à un produit secondaire de la réaction de décomposition du milieu réactionnel, très minoritaire mais très toxique.
- ❑ Un système de collecte du rejet des événements ne doit pas être uniquement basé sur la toxicité des produits de la réaction de synthèse. Il doit également prendre en compte l'évacuation potentielle des produits d'un emballement de réaction qui peuvent être très différents des produits attendus du procédé.

# Bhopal (1984)



Usine de Bhopal, Inde

## Les circonstances

L'usine de l'Union Carbide of India Limited (UCIL) à Bhopal (Inde) a été construite pour produire en grande quantité un insecticide appelé Sevin. Le procédé fait intervenir un intermédiaire de fabrication extrêmement toxique : l'isocyanate de méthyle (MIC). Au moment de la construction de l'usine, le niveau de sécurité des procédés paraît suffisant.

Il y a trois réservoirs de stockage du MIC dont la capacité de travail unitaire est de 45 tonnes. Ces réservoirs sont équipés d'un évent constitué d'un disque de rupture et d'une soupape montés en série et tarés à une pression relative de 2,8 bars. Les réservoirs sont à demi enfouis dans le sol, la partie supérieure étant recouverte de terre et d'une dalle en béton, de façon à les isoler thermiquement et à les protéger d'un feu externe éventuel. Pour éviter toute instabilité du produit, il est prévu de les maintenir à la température de 0 °C à l'aide d'un système de refroidissement et avec un ciel d'azote sec.

Les réservoirs sont connectés à une tour de lavage utilisant une solution à 10 % de soude caustique et à une torche.

## La chronologie de l'accident

Le 2 décembre 1984, environ 500 kg d'eau sont introduits de façon intempestive dans le réservoir qui contient environ 43 tonnes de MIC. Cette eau réagit rapidement avec le phosgène présent. Ce phosgène sert en effet à empêcher la polymérisation instantanée du MIC.

L'eau réagit ensuite avec le MIC, produisant du CO<sub>2</sub> ce qui entraîne l'augmentation de la pression dans le réservoir. Cette réaction contribue à élever la température jusqu'à provoquer la réaction violente de polymérisation du MIC. Celle-ci conduit à une élévation de pression relative jusqu'à 12 bars, bien que la vanne de purge soit ouverte. Cette pression correspond à trois fois la valeur de pression à laquelle les réservoirs sont éprouvés.

## Les faits

En raison d'une baisse dans les ventes de Sevin, l'atelier de production du MIC est arrêté depuis le mois d'octobre.

Depuis, le système de production d'azote ne fonctionne plus et le ciel du réservoir est donc à pression atmosphérique.

De plus, le système de maintien à basse température est hors service depuis le mois de juin et l'alarme de température haute est déconnectée.

Les stockages sont donc maintenus à 20 °C et non à 0 °C comme préconisé dans la procédure de sécurité.



## Les conséquences

La dispersion, le 3 décembre 1984, d'un nuage contenant entre 23 et 42 tonnes de MIC a conduit à la plus grande catastrophe industrielle de l'histoire. Il est difficile encore aujourd'hui d'estimer le nombre de victimes mais selon les différentes sources, on compte entre 5 000 et 25 000 morts suite à cet accident et entre 200 000 et 800 000 personnes blessées par suite d'exposition au MIC.

## Une succession d'erreurs et de défaillances

- ❑ La circulation de la solution de soude dans la colonne d'abattage avait été arrêtée.
- ❑ Le système de refroidissement des réservoirs était arrêté depuis le mois de juin.
- ❑ Les performances de la tour de lavage étaient insuffisantes pour neutraliser une émission accidentelle puisque la quantité de soude qu'elle contenait ne pouvait neutraliser que 3,5 tonnes des 35 tonnes de MIC déchargées.
- ❑ La torche était hors service. Il n'est toutefois pas sûr qu'elle eût pu absorber un débit de 15 à 20 tonnes de MIC par heure.
- ❑ De l'eau a été mise en contact par erreur avec le MIC.
- ❑ Le personnel était en sous effectif et sa qualification pouvait éventuellement être mise en cause.
- ❑ Dans la période de difficultés économiques que rencontrait ce site, de nombreux arbitrages ont été défavorables à la sécurité.

## A retenir

- ❑ Le risque d'un procédé dépend de la probabilité que des erreurs de manipulation soient commises et de la fréquence de ces erreurs.
- ❑ L'hypothèse d'un emballement de réaction dû à une entrée d'eau dans le stockage de MIC n'était pas prise en compte dans le dimensionnement de la colonne d'abattage.
- ❑ Si le stockage de très grandes quantités d'un produit toxique avait été évité et si le site avait été éloigné d'une zone urbaine, les conséquences n'auraient pas été si lourdes.
- ❑ Cet accident est assez illustratif de la défaillance du système de défense en profondeur. Il souligne l'importance du maintien dans le temps de l'efficacité des barrières.



Vue générale de l'usine de Bhopal, Inde

# Griesheim (1993)



Insertion de l'usine Hoechst AG dans le tissu urbain de Griesheim

## Les circonstances

Le 22 février 1993, l'emballage d'une réaction destinée à fabriquer un précurseur de colorants (l'ortho-nitroanisole) se produit dans l'usine de la société Hoechst AG de Griesheim (Allemagne - banlieue de Francfort). Au cours de cet emballage, une quantité d'approximativement 12 tonnes de mélange réactionnel contenant principalement des chloro-nitroarènes est rejetée par la soupape d'un réacteur.

## La chronologie de l'accident

Après fermeture du trou d'homme, l'introduction d'un des réactifs est démarrée mais l'agitateur n'est pas remis en route. Alors qu'en conditions normales, le réacteur doit être refroidi par la double enveloppe pour obtenir les conditions de température souhaitée, il est ici chauffé.

En fin de coulée, lors d'un contrôle, l'agitateur est mis en marche alors que l'accumulation des réactifs est importante. Ceci produit un emballement de la réaction. La température du réacteur atteint au moins 160 °C et la pression 16 bars relatifs, valeur d'ouverture de la soupape. Le mélange réactionnel est alors rejeté à l'extérieur, via la soupape.

## Les conséquences

Les conclusions des différentes enquêtes et expertises s'accordent à dire que l'exposition n'a pas été suffisante pour causer des effets toxiques importants. D'ailleurs, malgré le caractère potentiellement cancérigène de certains produits émis, il n'y a pas eu d'augmentation mesurable du taux d'apparition des tumeurs.

En revanche, cet accident a eu un impact médiatique considérable. Les autorités du Land de Hesse et les autorités fédérales ont réagi immédiatement et des mesures réglementaires nouvelles ont été adoptées afin d'éviter le renouvellement d'un tel accident.

## Les faits

Le rejet diphasique, sous forme d'aérosol, est entraîné par le vent du Nord et dispersé sur la partie sud de l'usine, les rives du Main et deux zones résidentielles de la banlieue de Francfort, Schwanheim et Goldstein.

La surface touchée par le dépôt jaune est de 30 000 m<sup>2</sup>.

De nombreux habitants des zones touchées se plaignent d'irritations aux yeux et aux muqueuses ainsi que de maux de tête et de nausées.

## Une succession d'erreurs et de défaillances

- ❑ L'agitateur n'a pas été remis en marche après la vérification du niveau de liquide dans le réacteur.
- ❑ Pendant l'introduction de soude méthanolique froide, le réacteur a été soumis à un chauffage pour obtenir la température habituelle du mélange de 80 °C alors que dans des conditions normales du procédé, il est nécessaire de refroidir le réacteur pour obtenir cette température.
- ❑ Après échantillonnage du mélange réactionnel, pour vérifier le taux de conversion obtenu, l'agitateur a été remis en marche sans discernement.
- ❑ Les accidents qui s'étaient déjà produits sur le même procédé ailleurs dans le monde étaient mal connus de l'exploitant.

## A retenir

- ❑ Une des causes les plus fréquentes d'accidents dans les procédés semi-continus est l'absence d'agitation pendant l'introduction du réactif contrôlant.
- ❑ Le procédé était mis en œuvre manuellement, alors que l'on pourrait s'attendre à l'utilisation de technologies plus avancées pour maîtriser un tel procédé, qui était conduit depuis longtemps dans des réacteurs de 36 m<sup>3</sup>.
- ❑ Il y avait une alarme en cas d'arrêt de l'agitateur, mais il n'y avait probablement pas d'alarme pour indiquer que l'agitateur n'était pas mis en marche quand cela était nécessaire. Il s'agit d'un défaut fréquent dans les procédés semi-continus.
- ❑ Il y avait une soupape sur le réacteur mais celle-ci, n'ayant pas été dimensionnée pour un scénario d'emballement thermique, aucun système de collecte du rejet de la soupape n'avait été prévu.



Vue d'une partie de l'usine de Griesheim après l'accident

# France (juillet 2005)

## Les circonstances

Une société française exploite des installations de production de produits détergents et désinfectants pour l'industrie agroalimentaire. Cette usine comprend un atelier de fabrication de solutions diluées d'acide peracétique. L'acide peracétique (APA) est tout d'abord synthétisé par réaction entre l'acide acétique et le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Deux cuves inox sont dédiées à cette synthèse. En juillet 2005, un accident survient sur une de ces cuves de prémélange d'acide peracétique.



Vue de la cuve après l'explosion

## La chronologie de l'accident

L'opérateur chargé de la synthèse de l'APA débute l'addition des produits dans une des deux cuves affectées à cette fabrication à 15h05. L'agitation est mise en marche dès le début de la synthèse. Selon la procédure indiquée sur la fiche de fabrication, l'acide acétique, le peroxyde d'hydrogène, puis l'acide phosphorique sont successivement ajoutés dans la cuve. Un prélèvement est réalisé avec une louche en inox vers 16h. Sur la base de résultats du

laboratoire d'analyse, la synthèse est considérée comme conforme. Dès lors, l'agitation est arrêtée et la solution laissée pour mûrissement. Dans la nuit, la cuve contenant la solution explose.



Destruction en toiture, à plus de 20 m

## Les faits

A 4h10 du matin, une explosion survient. Une épaisse fumée s'échappe de l'atelier dans lequel des flammes sont visibles.

Les sapeurs pompiers arrivent sur les lieux 15 à 20 minutes après et circonscrivent l'incendie, qui reste limité à la zone autour de la cuve de mélange sinistrée et qui est ensuite rapidement maîtrisé.

## Les conséquences

On ne dénombre aucun blessé puisque l'usine est fermée en dehors des heures ouvrées mais des dégâts matériels importants sont à déplorer dans toute l'usine.

## Une succession d'erreurs et de défaillances

- ❑ Le comportement thermique de la réaction chimique de synthèse était mal connu. Des essais calorimétriques, ultérieurs à l'accident, ont montré que le procédé mis en œuvre était intrinsèquement instable à la température ambiante et que la décomposition auto-accelérée de la réaction génère une chaleur importante.
- ❑ Aucun système d'évent n'était prévu sur les cuves de synthèse.
- ❑ Le suivi de la température du milieu réactionnel n'était pas assuré et aucune détection de température élevée n'avait été prévue.
- ❑ Le retour d'expérience était mal connu alors que la base ARIA du BARPI répertorie plusieurs accidents mettant en cause des synthèses d'acide peracétique en France et à l'étranger.
- ❑ Les cuves n'étaient pas munies de système de refroidissement ce qui n'a pas permis d'évacuer la chaleur dégagée par la réaction de décomposition du produit.

# Angleterre (2001)

## Les circonstances

La réaction phénol/formaldéhyde est une réaction courante de l'industrie chimique, qui permet la synthèse de résines formophénoliques. **Elle est connue pour avoir été fréquemment à l'origine d'accidents.** Cela a été le cas en 2001, dans une usine située en Angleterre.

Le procédé classique consiste à introduire manuellement dans un réacteur discontinu les deux réactifs ainsi qu'un premier chargement de catalyseur. Le mélange réactionnel est alors agité et chauffé jusqu'à atteindre la température opératoire. Les instructions du mode opératoire incluaient la phrase suivante : « L'opérateur ne doit pas quitter le réacteur durant cette phase critique ».

Une fois la réaction exothermique démarrée, un fluide de refroidissement circulant dans la double enveloppe permet de contrôler la température du milieu. Un système de reflux en amont du réacteur permet également d'assurer un refroidissement du mélange. Une fois la première exothermie achevée, un second chargement de catalyseur, plus important cette fois-ci, est ajouté pour terminer la réaction. Dans cette partie du procédé, le contenu du réacteur est chauffé et porté à reflux afin que la réaction soit complète.

## La chronologie de l'accident

Le jour de l'accident, l'opérateur est occupé à préparer le deuxième chargement de catalyseur pendant la première phase de chauffage. En revenant à son poste pour éteindre la chauffe, il ne s'aperçoit pas que la température du milieu était supérieure de 10 °C par rapport à la température opératoire normalement visée (82 °C).

Après avoir déclenché le refroidissement, il est alors surpris de découvrir que bien que le système de reflux soit en marche, la température du milieu réactionnel ne cesse d'augmenter. Suivant les consignes de sécurité, l'opérateur déclenche le refroidissement de secours, mais cela n'a aucune incidence sur l'évolution de la température. Finalement, le chef opérateur fait évacuer l'unité. Lorsque la température atteint 130 °C, plus de 60 % du contenu du réacteur est déchargé par l'évent.

## A retenir

- ❑ Comme pour tout procédé, le rôle de l'opérateur est primordial dans la gestion du procédé normal mais également dans la gestion de l'incident.
- ❑ Parfois, un procédé qui semble bien connu et bien maîtrisé peut conduire à un accident suite à une légère déviation par rapport au protocole opératoire. Ceci montre l'importance de l'étude des déviations d'un procédé lors de la mise au point de celui-ci.

## Une succession d'erreurs et de défaillances

- ❑ Bien que l'opérateur ait noté sur sa fiche de procédure une température en fin de chauffage de 82 °C, les enregistrements du jour de l'accident ont mis en évidence que la température du milieu réactionnel était de 92 °C. Le chauffage n'avait donc pas été arrêté assez tôt.
- ❑ Après inspection du procédé, il fut mis en évidence que 80 % des tubes constituant la structure du condenseur étaient bouchés. La dernière inspection datait de 10 mois auparavant.
- ❑ Il n'y avait pas d'alarme pour prévenir d'une température trop haute dans le réacteur.
- ❑ De nombreuses simulations ont pu mettre en évidence que la marge de sécurité entre la conduite normale et l'emballement était étroite.

# Accidentologie et retour d'expérience - Conclusion

L'inspecteur se doit de vérifier que l'industriel a mis en place une exploitation réelle du retour d'expérience interne et externe.

Cette démarche est primordiale pour pouvoir apprécier les risques potentiels d'un procédé mais également pour orienter le choix des scénarios d'accidents.

Pour le retour d'expérience externe, celui-ci devra faire l'objet d'une veille des événements survenus dans l'industrie. Cette veille doit permettre à l'exploitant de se questionner sur son propre procédé, ses procédures et son management de la sécurité et éventuellement de l'amener à opérer des changements.

Pour le retour d'expérience interne, l'un des enjeux est de vérifier que l'exploitant a défini des critères explicites pour les opérateurs, ou qu'il a mis en place un processus de décision permettant d'engager ou non une collecte des données. Cette dernière doit permettre une analyse de l'anomalie, du presque accident ou de l'incident.

Enfin, il s'agit de vérifier que les enseignements du retour d'expérience ont donné lieu à des actions correctives déjà mises en œuvre, ou dont la réalisation est programmée.

# Phénomènes dangereux incontournables

La circulaire du 7 octobre 2005 relative aux Installations Classées définit un phénomène dangereux comme « une libération d'énergie ou de substance produisant des effets susceptibles d'infliger un dommage à des cibles (ou éléments vulnérables) vivantes ou matérielles, sans préjuger de l'existence de ces dernières ».

Une des caractéristiques importantes des industries de chimie fine réside dans la fabrication, le stockage et la manipulation de substances et préparations chimiques qui peuvent être plus ou moins réactives, toxiques et/ou inflammables.

Le risque provient également de la mise en œuvre de procédés de fabrication complexes : réactions successives dans les mêmes équipements ou dans des équipements différents, modes opératoires longs et comportant beaucoup d'étapes...

Cette complexité augmente la probabilité d'aboutir à un phénomène potentiellement dangereux.

## Les phénomènes dangereux

Les phénomènes dangereux qui peuvent apparaître sur un site de chimie fine sont sensiblement les mêmes que pour les autres sites industriels.

Ils peuvent être classés selon les trois catégories suivantes :

- ❑ **L'incendie** : feu de nappe (liquide), feu torche (gaz ou aérosol), feu de solides combustibles, Boil-Over.
- ❑ **L'explosion** : explosion chimique, explosion de gaz (dont UVCE), explosion de pulvérulent, explosion physique ou pneumatique. Notons que le BLEVE et la détonation sont plus rares mais ne doivent pas être exclus.
- ❑ **La dispersion/l'épandage** : épandage (liquide), fuite (gaz), consécutive à une explosion (produit dispersé sous forme diphasique ou triphasique).



**Incendie (usine agropharmaceutique) Source SDIS**

## Les effets des phénomènes dangereux

Les phénomènes dangereux incontournables de la chimie fine sont à l'origine des trois types d'effets suivants :

- ❑ **Les effets thermiques** : ces effets sont liés au rayonnement de chaleur émis soit par la combustion plus ou moins rapide d'une substance inflammable, soit par la mise en œuvre d'une ou de plusieurs réactions exothermiques qui ne sont pas des combustions.
- ❑ **Les effets de surpression et de projection** : ils résultent d'une rupture mécanique d'un élément (par exemple l'éclatement d'un réacteur) et de la génération d'une onde de pression consécutive à cette rupture. L'onde se propage dans l'air en s'atténuant progressivement. Les débris éventuellement issus de la rupture mécanique et divers objets non arrimés (outils...), peuvent se transformer en projectiles (effets de projection ou «effets missiles») sous l'effet de l'onde et causer des dégâts importants.
- ❑ **Les effets toxiques** : ils résultent de l'inhalation, de l'ingestion ou de la pénétration par voie cutanée d'une substance ou préparation toxique. Le contact avec le toxique peut découler d'une fuite sur une installation, ou d'un dégagement provenant d'un incendie ou d'une réaction.

## Éléments d'une unité chimique pouvant être le siège des phénomènes dangereux

Les éléments d'une unité de production chimique pouvant être le siège des phénomènes dangereux sont :

- ❑ le réacteur,
- ❑ les équipements connexes : canalisations, condenseur...
- ❑ le stockage de produits chimiques en amont ou en aval du réacteur,
- ❑ l'atelier de production.



## Typologie des accidents

A partir des éléments évoqués précédemment, on peut établir une typologie des accidents de l'industrie de chimie fine devant apparaître dans le cadre d'une EDD (liste non exhaustive) :

	Typologie des phénomènes dangereux dans la chimie fine	Référence accidentologique	Effets
Incendie	<input type="checkbox"/> Incendie d'un produit contenu dans un réacteur	Le 22/01/1998 à DHAKA (Bangladesh) • Aria n°12590	⇒ Effets thermiques
	<input type="checkbox"/> Incendie d'un produit contenu dans les équipements connexes	Le 02/01/1998 à Drocourt (62) • Aria n°12561	⇒ Dispersion de produits dangereux (fumées toxiques)
	<input type="checkbox"/> Incendie d'un produit contenu dans un stockage	Le 27/06/2005 à Béziers (34) • Aria n°30269	
	<input type="checkbox"/> Incendie d'un produit répandu dans un atelier de production	Le 03/07/2005 à Val-des-Marais (51) • Aria n°30189	
Explosion	<input type="checkbox"/> Explosion (thermique ou atmosphère explosive) d'un réacteur	Le 11/02/1998 à Caronno (Italie) • Aria n°12731	⇒ Effets thermiques
	<input type="checkbox"/> Explosion d'une atmosphère explosive dans les équipements connexes	Le 03/01/1996 à Sisteron (04) • Aria n°7069	⇒ Effets de surpression
	<input type="checkbox"/> Explosion d'une atmosphère explosive dans un stockage	Le 21/05/1990 à Grasse (06) • Aria n°1960	⇒ Dispersion de produits dangereux
	<input type="checkbox"/> Explosion d'une atmosphère explosive dans un atelier de production (dont UVCE)	Le 20/08/2001 à Mourenx (64) • Aria n°22836	
Perte de confinement	<input type="checkbox"/> Perte de confinement due à la rupture mécanique d'une canalisation ou d'un élément faible de l'installation	Le 02/06/1996 à Sant Celon (Espagne) • Aria n°9537	⇒ Dispersion de produits dangereux
	<input type="checkbox"/> Perte de confinement due à une fuite sur un réacteur, un stockage ou des équipements connexes	Le 20/12/2005 à Château-Arnoux-Saint-Auban (04) • Aria n°31192	
	<input type="checkbox"/> Perte de confinement due au sur-remplissage d'un réacteur, d'un stockage ou d'équipements connexes	Le 10/12/2004 à Port-la-Nouvelle (11) • Aria n°28745	

Phénomènes dangereux incontournables

## Effet domino

Les effets domino doivent être pris en compte dans l'élaboration des différents scénarios d'accident. Il n'est pas rare que, sur une installation de chimie fine contenant des substances dangereuses à plusieurs niveaux, l'occurrence d'un phénomène dangereux déclenche un autre phénomène conduisant à une aggravation des effets du premier.

Exemples : l'UVCE est la conséquence d'une perte de confinement entraînant la dispersion dans l'air de substances inflammables ; l'incendie d'un atelier peut provoquer l'explosion thermique d'un réacteur situé à l'intérieur de cet atelier.

! Assurez-vous que le scénario menant à l'incendie et/ou à l'explosion de l'atelier a bien été pris en compte.

# Effets autour du réacteur chimique

## Perte de l'intégrité du réacteur

Le réacteur constitue le cœur du procédé chimique. Parmi les événements redoutés sur une installation de chimie fine, la perte d'intégrité du réacteur est donc l'un des plus importants. Lors d'une EDD autour d'un réacteur, il convient de se poser au moins les trois questions suivantes :

### 1 - Que se passe-t-il si le réacteur éclate ?

L'éclatement du réacteur se produit suite à une montée en pression excessive. Cette montée en pression peut être due à une cause interne (ex : emballement de réaction) ou à une cause externe (ex : réacteur pris dans un incendie)

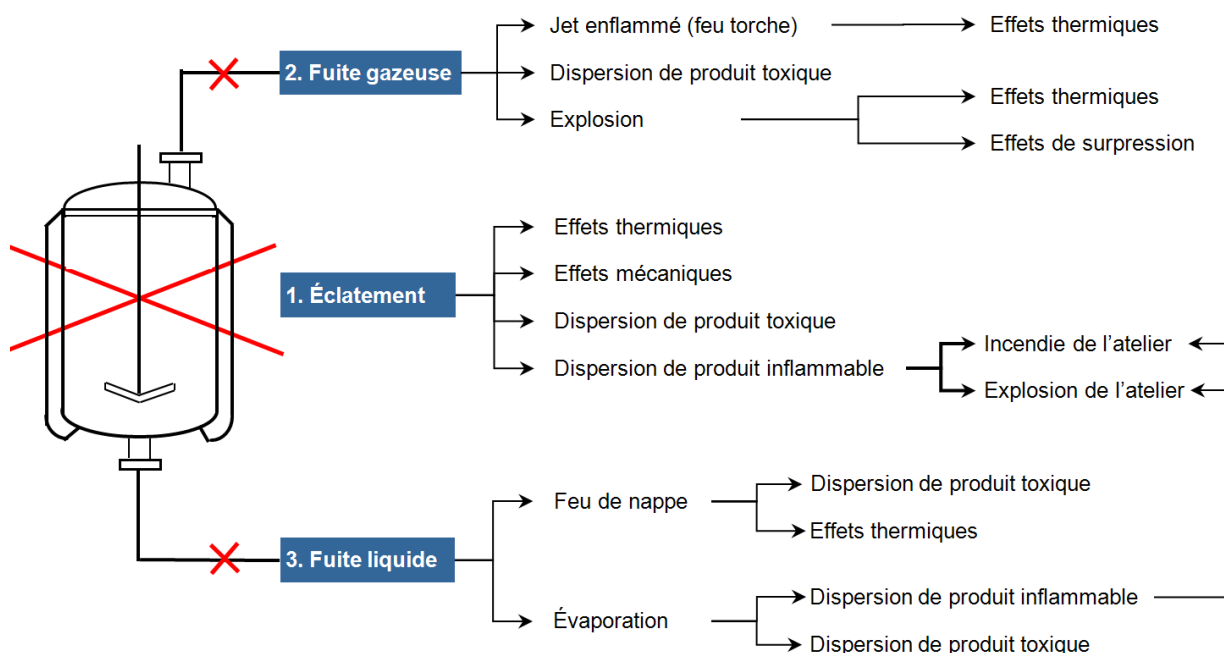
### 2 - Que se passe-t-il si le réacteur n'éclate pas mais que son contenu est dispersé à l'atmosphère ?

Rejet en partie haute (gaz/aérosol) par rupture de canalisation ou par ouverture du disque de rupture.

### 3 - Que se passe-t-il si le réacteur n'éclate pas mais que son contenu se vide ?

Rejet en partie basse (liquide) par rupture de canalisation, ouverture de vanne ou fuite directe du réacteur.

Selon la nature des produits contenus dans le réacteur (introduits, synthétisés ou issus d'une réaction non désirée), les phénomènes dangereux peuvent conduire aux trois types d'effets énoncés précédemment : thermiques, de surpression et toxiques. La figure ci-dessous expose schématiquement les trois scénarios de perte de confinement d'un réacteur discontinu de quelques m<sup>3</sup>, situé dans un atelier, ainsi que les effets associés.



# Intensité des effets, seuils et distance d'effets : principes de modélisation

## Distances d'effet

Une fois les phénomènes dangereux et leurs effets définis, l'étape suivante consiste à déterminer les distances d'effet de ces phénomènes.

Ces distances sont estimées à partir de la distribution spatio-temporelle de l'intensité des effets, comparée à des **seuils réglementaires** relatifs aux cibles « homme » ou « structures ».

Des **modèles mathématiques** permettent d'estimer avec plus ou moins de finesse la valeur de ces intensités.

Pour chacune des trois questions posées précédemment sur le réacteur chimique, il existe un ou plusieurs modèles susceptibles de fournir les distances d'effets :

### 1 - Éclatement ⇒ Modèle d'éclatement pneumatique

L'éclatement d'une enceinte sous pression entraîne la détente brutale de la phase gazeuse et une vaporisation partielle ou totale de la phase liquide. Les effets (onde de surpression, projection de débris) peuvent être calculés à l'aide d'un modèle classique d'éclatement pneumatique.

Pour exemple, l'INERIS développe pour ces applications la méthode PROJEX, basée sur le calcul d'une énergie d'éclatement (l'énergie de Brode) qui dépend principalement du volume de l'enceinte et de la pression dans l'enceinte au moment où elle éclate. La pression d'éclatement dépend de la résistance propre de l'enceinte à une surpression interne, mais aussi de la vitesse de montée en pression dans l'enceinte, qui est liée à la cause (ici principalement l'emballement de réaction).

Le résultat du calcul est un **niveau de surpression** en fonction de la distance, niveau qui peut être comparé aux seuils des effets de surpression sur l'homme et sur les structures. Les simulations donnent également la **distance maximale de projection des fragments**.

*Exemples : PROJEX...*

- ! L'éclatement du réacteur peut aussi libérer des gaz ou des vapeurs toxiques, dont on calcule les effets à l'aide d'un modèle de « dispersion atmosphérique consécutive à une ruine instantanée » (cf. 2 - Dispersion ⇒ modèle de dispersion atmosphérique).
- ! La phase liquide éventuellement répandue au sol suite à l'éclatement peut donner lieu à un feu de nappe (cf. 3 - Rejet liquide en partie basse ⇒ modèle de feu de nappe).
- ! Enfin, si les gaz ou vapeurs libérés sont inflammables, une explosion secondaire peut se produire dans l'atelier (modélisation de l'explosion d'un nuage de gaz).

## 2 - Dispersion ⇨ Modèle de dispersion atmosphérique

Le calcul de dispersion dans l'air est effectué au moyen d'un logiciel de dispersion, qui tient éventuellement compte du confinement de l'installation dans un atelier et de la densité de la substance émise par rapport à l'air (gaz lourd, gaz léger, gaz passif). La **densité du nuage** dépend des phases en présence, des propriétés de la substance et de sa température à l'émission. Les **conditions de dispersion atmosphérique** d'un produit vont dépendre de plusieurs paramètres :

- ❑ les conditions de rejet (nature du nuage de produit, mode d'émission...). Il est en particulier important de se poser la question de la phase émise à la brèche (gaz ou aérosol),
- ❑ les conditions météorologiques (vitesse et direction du vent, température...),
- ❑ l'environnement (nature du sol, présence d'obstacles, topographie...).

Dans le cas d'un rejet en atelier, il convient de tenir compte à la fois :

- ❑ des fuites vers l'extérieur par les ouvertures permanentes (portes, fenêtres, joints non étanches...),
- ❑ de la ventilation naturelle ou forcée (extraction).

Le résultat du calcul est un **niveau (ou une évolution dans le temps) de concentration** à l'intérieur et à l'extérieur du bâtiment, qui peut être comparé aux seuils d'effets toxicologiques, exprimés en concentration ou en dose toxique.

*Exemples : PHAST, EFFECTS, ALOHA, SUPERCHEMS, SEVEX, SAFER SYSTEMS...*

## 3 - Rejet liquide en partie basse ⇨ Modèle de feu de nappe

En cas d'épandage de liquide inflammable au sol, un feu de nappe peut se produire. Il génère une flamme qui entraîne des effets thermiques, en particulier par rayonnement. Le **pouvoir émissif** de la flamme caractérise la puissance de ce rayonnement.

Ce pouvoir émissif dépend de nombreux paramètres : la taille et la forme de la nappe, la hauteur et la géométrie de la flamme (circulaire ou rectangulaire) et la vitesse de combustion qui est spécifique à chaque produit.

Les paramètres principaux pour estimer les effets thermiques d'un feu de nappe sont la surface de la nappe et les propriétés de combustion de la substance.

Le résultat du calcul est un **flux thermique reçu à une distance donnée**, qui peut être comparé aux seuils d'effets de rayonnement thermique sur l'homme et les structures.

*Exemples : CFAST, FNAP...*

# Exemple d'application

## réacteur de synthèse de l'acrylonitrile

Prenons l'exemple d'un **réacteur de synthèse discontinu**, représentatif des unités de production en chimie fine, pour illustrer les notions développées dans les paragraphes précédents.

Ce réacteur discontinu est le siège d'une réaction de polymérisation présentant une forte exothermie associée à la mise en œuvre d'acrylonitrile et de styrène. Les principales caractéristiques du procédé sont consignées dans le tableau ci-dessous.

Volume du réacteur	10 m <sup>3</sup> occupé à 65 %
Charge totale	15 600 kg
dont :	
Acrylonitrile	1 200 kg
Eau	9 000 kg
Chlorure de sodium	2 300 kg
Isoprène	100 kg
Surfactant	3 000 kg
Chaleur de polymérisation acrylonitrile	337 kcal.kg <sup>-1</sup>
Pression de tarage du disque de rupture	2 bars
Diamètre de passage	200 mm

En cas de grave dysfonctionnement du procédé, ce type de réaction peut conduire à un emballement thermique et à un rejet massif et brutal de vapeur.

Une fois ces éléments connus, il est possible de poser les trois questions relatives à la perte de confinement du réacteur. Pour chacune d'elles, on délimitera clairement le ou les phénomènes dangereux et les effets associés, et on calculera l'intensité de ces effets à l'aide des outils de modélisation.

## 1 - Que se passe-t-il si le réacteur éclate ?

- ❑ **Scénario d'accident envisagé** : arrêt de la circulation du fluide de refroidissement entraînant un emballement thermique de la réaction de synthèse. On fait ici l'hypothèse que le réacteur n'est pas muni d'évent de sécurité ou que celui-ci est mal dimensionné.
- ❑ **Phénomène dangereux** : explosion thermique du réacteur.
- ❑ **Effet** : onde de surpression avec risque d'impact de débris.
- ❑ **Modélisation** : modèle d'éclatement pneumatique (PROJEX).

Les tableaux page suivante présentent :

- les **données d'entrée** nécessaires à la réalisation d'un calcul d'éclatement de l'enceinte,
- les **distances d'effet** auxquelles sont obtenues les surpressions correspondant aux seuils réglementaires.

## ➔ Données d'entrée pour le modèle d'éclatement d'une enceinte

Grandeur	Valeur	Unité	Commentaires
Volume du réacteur	10	m <sup>3</sup>	
Pression d'éclatement estimée de l'enceinte	6	bar abs	On prend généralement une pression égale à 2 fois la pression d'épreuve hydraulique.
Dimension du réacteur			Ces données sont nécessaires au calcul de la projection des fragments
longueur	2	m	
diamètre	3,2	m	
épaisseur	2.10 <sup>-3</sup>	m	

## ⊕ Données de sorties pour le modèle d'éclatement d'une enceinte

Effets sur les structures	Effets sur l'homme	Seuils de surpression (mbar)	Distance d'effet (m)
Dégâts très graves sur les structures		300	12
Effets dominos	Effets létaux significatifs	200	15
Dégâts graves sur les structures	Effets létaux	140	20
Dégâts légers sur les structures	Effets irréversibles	50	50
Destructions significatives de vitres	Effets délimitant la zone des effets indirects par bris de vitre sur l'homme	20	105

De plus, le calcul montre que des fragments de réacteur sont susceptibles d'être projetés à une centaine de mètres.

## 2 - Que se passe-t-il si le réacteur n'éclate pas mais que son contenu est dispersé à l'atmosphère ?

- ❑ **Scénario d'accident** : arrêt de la circulation du fluide de refroidissement entraînant un emballement thermique de la réaction de synthèse. On suppose ici que le réacteur est doté d'un disque de rupture convenablement dimensionné mais qu'il n'y a aucun dispositif de traitement et que la fuite est collectée et reportée en toiture. Ce scénario se traduit par un rejet massif et brutal de gaz à l'atmosphère.
- ❑ **Phénomène dangereux** : perte de confinement et libération de produit dangereux . Compte tenu de sa toxicité, c'est l'acrylonitrile qui a été retenu pour calculer les conséquences de ce scénario d'accident.
- ❑ **Effet** : dispersion de gaz toxique à l'atmosphère sur le voisinage du site industriel.
- ❑ **Modélisation** : modèle de dispersion atmosphérique.

Les tableaux en page suivante présentent :

- les **données minimales pour un calcul de dispersion** dans l'atmosphère (sans obstacle à proximité, sur terrain supposé plat)
- les **distances auxquelles les concentrations-seuil** réglementaires sont obtenues.

## Données d'entrée pour le modèle de dispersion atmosphérique

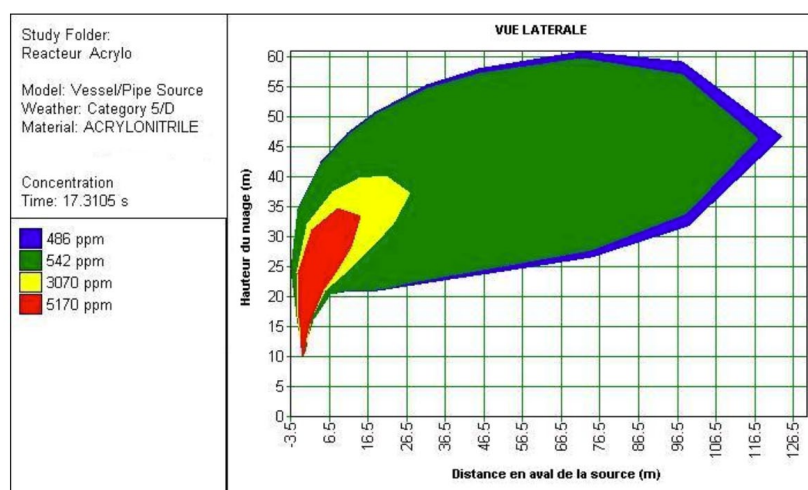
Grandeur	Valeur	Unité	Commentaires
Produit	acrylonitrile		Toxique / inflammable
Quantité disponible	1200	kg	Quantité émise ≤ quantité disponible
Pression de tarage du disque de rupture	2	bar abs	Pression du produit en début de fuite – Forte influence sur le débit de rejet
Température du produit	120	°C	Liée à la pression
Etat du produit	gazeux		Liquide, gaz ou biphasique
Diamètre du disque de rupture (ou du collecteur)	200	mm	
Direction du rejet	vertical		Vers le haut
Longueur de canalisation	5	m	Distance entre le réacteur et l'émission au toit
Hauteur de rejet	10	m	
Vitesse de vent	3	m.s <sup>-1</sup>	En général, valeur prise à une hauteur de 10 m
Stabilité atmosphérique	F, D ou A		Classes de Pasquill (Il existe d'autres classifications)
Température ambiante	15 ou 20	°C	
Longueur de rugosité du sol	1	m	Représentation globale des reliefs et obstacles petits devant la taille du nuage

Un calcul intermédiaire montre que le rejet dure environ une minute, avec un débit de l'ordre de 20 kg.s<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus pour notre cas illustratif sont fournis dans le tableau ci-dessous, sur la base des seuils en vigueur (distances à la concentration-seuil pour une minute d'exposition).

## Données de sortie pour le modèle de dispersion atmosphérique

Effets seuils sur l'homme à 1 min	Concentrations seuils	Météo F, vent 3 m.s <sup>-1</sup> , température 15 °C	Météo D, vent 5 m.s <sup>-1</sup> , température 20 °C	Météo A, vent 3 m.s <sup>-1</sup> , température 20 °C
Effets irréversibles	486 ppm	240 m (à 60 m de haut)	120 m (à 45 m de haut)	60 m (à 45 m de haut)
Effets létaux (CL 1%)	3070 ppm	30 m (à 40 m de haut)	30 m (à 35 m de haut)	15 m (à 30 m de haut)
Effets létaux significatifs (CL 5%)	5170 ppm <sup>2</sup>	15 m (à 35 m de haut)	15 m (à 30 m de haut)	10 m (à 30 m de haut)

Le rejet ayant lieu en hauteur et vers le haut, le résultat des simulations ci dessus indique qu'il n'y a **aucun effet de toxicité au niveau du sol**. Notons que dans le cas d'un rejet plus dense que l'air, des effets de toxicité peuvent être observés près du sol, même pour des rejets en hauteur.



Simulation de dispersion calculée avec les paramètres ci-dessus (logiciel PHAST, météo D)

<sup>2</sup> Aucune valeur officielle n'étant disponible pour le SEL5% à ce jour, l'exploitant a proposé une valeur qu'il a justifiée dans son EDD

## 3 - Que se passe-t-il si le réacteur n'explose pas mais que son contenu se vide ?

- ❑ **Scénario d'accident** : ouverture par erreur de la vanne de vidange par un opérateur.
- ❑ **Phénomène dangereux** : perte de confinement et épandage de produit dangereux inflammable (acrylonitrile). On fait ici l'hypothèse de la présence d'une source de chaleur pouvant provoquer l'inflammation du produit.
- ❑ **Effet** : feu de nappe.
- ❑ **Modélisation** : modèle de feu de nappe (FNAP).

Pour réaliser la modélisation du phénomène, on fait l'hypothèse que le contenu du réacteur est déversé dans une cuvette de rétention. On suppose également que la nappe est constituée essentiellement d'acrylonitrile (cas le plus défavorable).

### ➔ Données d'entrée pour le modèle de feu de nappe

Grandeur	Valeur	Unité	Commentaires
Produit	acrylonitrile		Toxique / inflammable
Vitesse de combustion du produit	42	g/(m <sup>2</sup> .s)	Spécifique à chaque produit et généralement disponible dans des bases de données.
Dimension de la cuvette de rétention (surface de la nappe)			La forme de la nappe a une incidence sur le rayonnement de la flamme.
longueur	3	m	
largeur	3	m	

La hauteur de flamme est définie à l'aide de la corrélation de Thomas. Elle a été déterminée dans ce cas précis à l'aide du logiciel FNAP à 6 m.

Le résultat des calculs donne les distances d'effet du rayonnement thermique. Ces distances d'effet ont été traitées pour une cible de 1,80 m. Les distances calculées sont à compter à partir du bord de la cuvette sur la médiatrice de la face considérée.

### ↻ Données de sorties pour le modèle de feu de nappe

Effets sur les structures	Effets sur l'homme	Seuils d'effets thermiques (rayonnement - kW/m <sup>2</sup> )	Distance d'effet (m)
Ruine totale		200	Non atteint
Dégâts graves sur les structures dont structure béton		20	Non pertinent
Dégâts graves sur les structures hors structure béton		16	Non pertinent
Effets dominos	Effets létaux significatifs	8	Non pertinent
Destructions significatives de vitres	Effets létaux	5	Non pertinent
Néant	Effets irréversibles	3	12

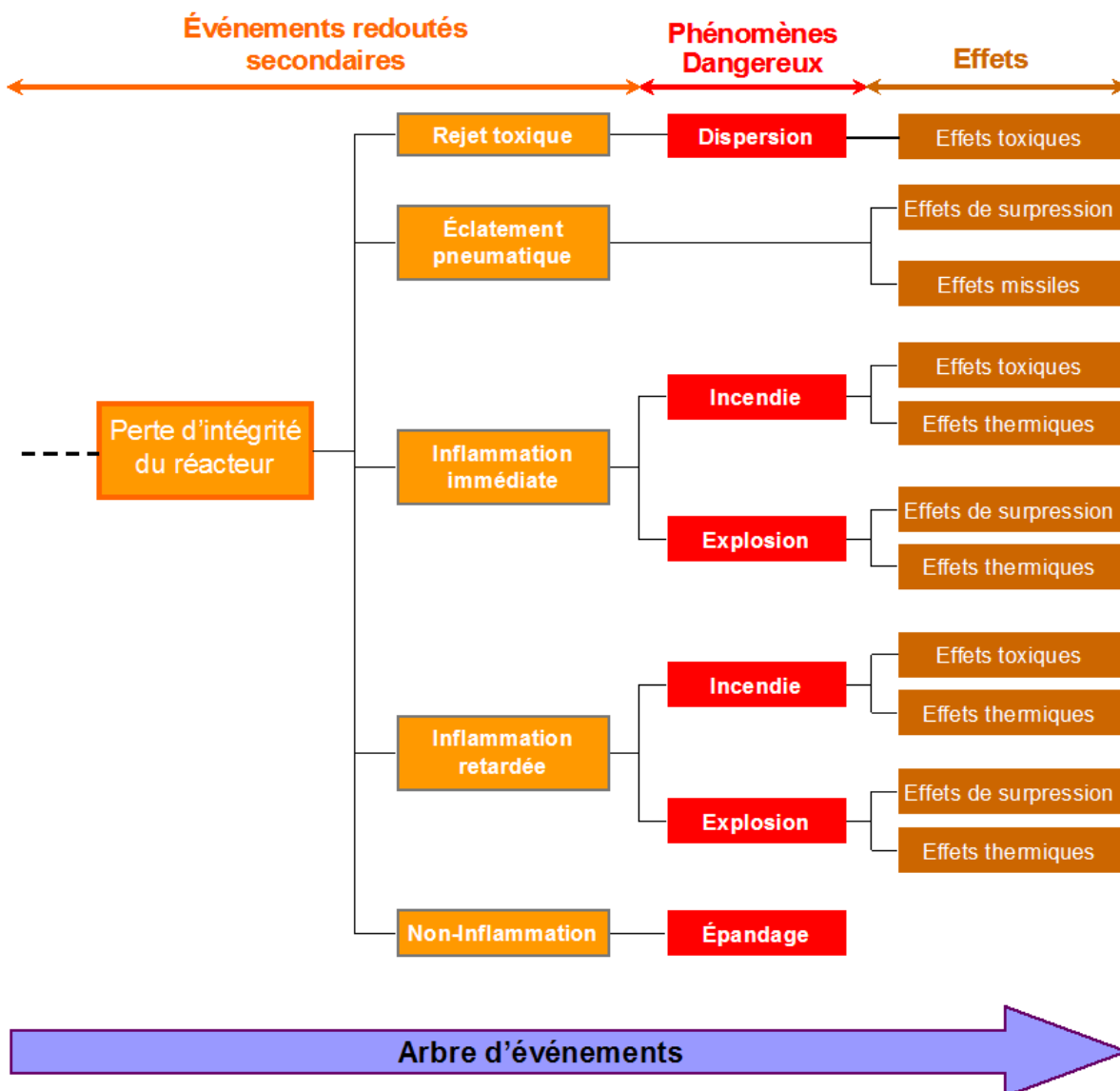


Les valeurs obtenues par la simulation FNAP pour des distances inférieures à 10 m sont considérées comme non pertinentes. En effet, FNAP est basé sur l'effet radiatif. Or, dans l'environnement proche de la flamme, les effets liés au transfert convectif ne peuvent plus être négligés.

D'autre part, le pouvoir émissif de la flamme est calculé à l'aide de la corrélation de Mudan et Croce qui fixe le pouvoir émissif maximum des parties lumineuses de la flamme à 140 kW.m<sup>2</sup>. Les distances d'effets pour 200 kW.m<sup>2</sup> relatives à la tenue du béton (ruine totale) ne seront donc jamais atteintes par cette simulation.

## Nœud papillon : Arbre des événements

Pour une représentation plus claire de l'ensemble des phénomènes dangereux potentiels et de leurs effets, il est conseillé de les représenter dans un diagramme en nœud papillon. Ces phénomènes et leurs effets constituent les branches de l'arbre des événements. La figure ci-dessous propose une représentation correspondant à la perte d'intégrité d'un réacteur de chimie fine.



# Hiérarchisation des scénarios d'accident

Dans le cadre de l'élaboration et de la lecture des EDD, la hiérarchisation des accidents potentiels (phénomènes dangereux dont les effets ont atteint des enjeux) sur une grille de criticité nécessite l'ensemble des informations suivantes :

- ❑ La définition de l'ensemble des phénomènes dangereux conduisant à des effets à l'extérieur du site industriel (paragraphe précédents).
- ❑ L'estimation des distances d'effet pour chacun de ces phénomènes dangereux.
- ❑ La cinétique de ces phénomènes.
- ❑ La gravité potentielle de l'accident en prenant en compte les enjeux présents à l'extérieur du site et leur vulnérabilité.
- ❑ L'estimation d'une classe de probabilité d'occurrence pour chacun de ces phénomènes dangereux.

Ainsi, le seul calcul de la distance d'effet ne permet pas à lui seul de classer les accidents. Il est nécessaire pour cela de prendre en compte les notions de cinétique, de vulnérabilité des cibles, de gravité et de probabilité.

**!** Notons que la grande majorité des phénomènes dangereux sont considérés à cinétique rapide, cette notion étant relative en particulier à la cinétique d'intervention des secours.

**!** Il convient de différencier le classement d'une réaction par rapport à ses caractéristiques thermiques (réaction sensible ou pas) et la cotation en gravité des accidents correspondants (cotation réglementaire).

# Risque chimique réactionnel

Parmi les causes pouvant mener à la perte d'intégrité du réacteur, l'**emballement thermique** est un des scénarios incontournables.

## L'emballement thermique, qu'est-ce que c'est ?

L'emballement thermique correspond à la perte de contrôle de la température (due à une réaction exothermique) d'un milieu réactionnel.

Une augmentation rapide de la température d'un procédé est susceptible de se produire lorsque la production de chaleur libérée par les réactions chimiques est supérieure à la quantité de chaleur évacuable vers l'extérieur.

Ce phénomène peut conduire à l'explosion thermique qui est caractérisée par une libération brutale d'une quantité importante d'énergie, souvent accompagnée de fortes émissions de gaz et/ou vapeur qui peuvent être inflammables et/ou toxiques. Les effets mécaniques dus à l'augmentation de pression peuvent entraîner l'explosion du réacteur et la destruction de l'atelier.

## Les 10 causes principales de l'emballement thermique

L'Union des Industries Chimiques (UIC) a recensé dix dérives de procédés pouvant conduire à un emballement thermique :

- ❑ Emballement thermique homogène dû à une **température excessive** (erreur de procédé, panne du refroidissement,...).
- ❑ Emballement thermique dû à un **temps de séjour excessif** à la température du procédé (cas par exemple des réactions auto catalytiques).
- ❑ Emballement thermique homogène par **introduction d'un catalyseur ou d'un réactif** contrôlant.
- ❑ Emballement thermique hétérogène dû à une **température locale excessive**.
- ❑ Emballement thermique hétérogène dû à une **faible conduction thermique** vers l'extérieur.
- ❑ Emballement thermique par **accumulation de réactifs**. C'est le cas par exemple lorsque la vitesse d'introduction d'un réactif contrôlant est supérieure à la vitesse de consommation de ce réactif en raison d'une température trop basse ou d'un catalyseur absent.
- ❑ Emballement thermique dû à la pressurisation d'une enceinte par des **intermédiaires gazeux oxydants** (situation caractéristique des oxydations nitriques).
- ❑ Emballement thermique dû à la **séparation de phases** (liquides, solides) **contenant des espèces instables** par perte de l'agitation ou par refroidissement.
- ❑ Emballement thermique par **mélange de produits incompatibles**, se trouvant précédemment dans des phases séparées.
- ❑ Emballement thermique dû à un **chauffage externe** ou à un **feu**.

## A retenir

- ❑ Les causes de l'emballement thermique sont nombreuses et complexes.
- ❑ Il convient d'examiner pour chaque situation et cas de figure, le scénario le plus pertinent.
- ❑ Celui-ci dépend à la fois de la technologie du procédé et de la nature des substances et réactions mises en œuvres.

# Prévention de l'emballement thermique

## Connaissance du milieu réactionnel

A la vue des différentes causes listées précédemment, la prévention de l'emballement thermique nécessite de connaître :

- le **comportement thermique** et la **vitesse de réaction** des milieux réactionnels pour des fonctionnements normaux et dégradés,
- la **stabilité thermique** des milieux réactionnels au niveau des températures pouvant être atteintes en fonctionnement dégradé.

## Connaissance du procédé

Pour évaluer les risques d'emballement thermique, il est également important d'avoir accès aux données suivantes :

### □ La **température du milieu réactionnel**

Dans le cas général, on considère que la température du milieu réactionnel est homogène en tout point du réacteur. Néanmoins ce n'est pas toujours le cas en pratique (efficacité de l'agitation, mélanges complexes...).

### □ La **température d'ébullition du milieu réactionnel**

La température d'ébullition dépend de la composition du milieu et de la pression opératoire. Dans le cas d'un mélange « idéal » de solvants, la température d'ébullition peut être calculée par la loi de Raoult.

### □ La **nature du système de refroidissement** (double enveloppe, serpentin, échangeur...)

Les réacteurs chimiques sont généralement dotés de systèmes de refroidissement afin de contrôler la température du milieu réactionnel. Les dispositifs les plus couramment rencontrés sont les doubles enveloppes ainsi que les échangeurs de chaleur placés à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur, dans lesquels circule un fluide caloporteur.

La présence d'un dispositif de reflux sur le réacteur permet également de refroidir la masse réactionnelle.

### □ La **capacité de refroidissement du réacteur** :

la capacité de refroidissement d'un réacteur correspond à la quantité de chaleur pouvant être évacuée vers l'extérieur. Elle est liée à la technologie du réacteur (taille, surface d'échange...) et de son système de refroidissement.

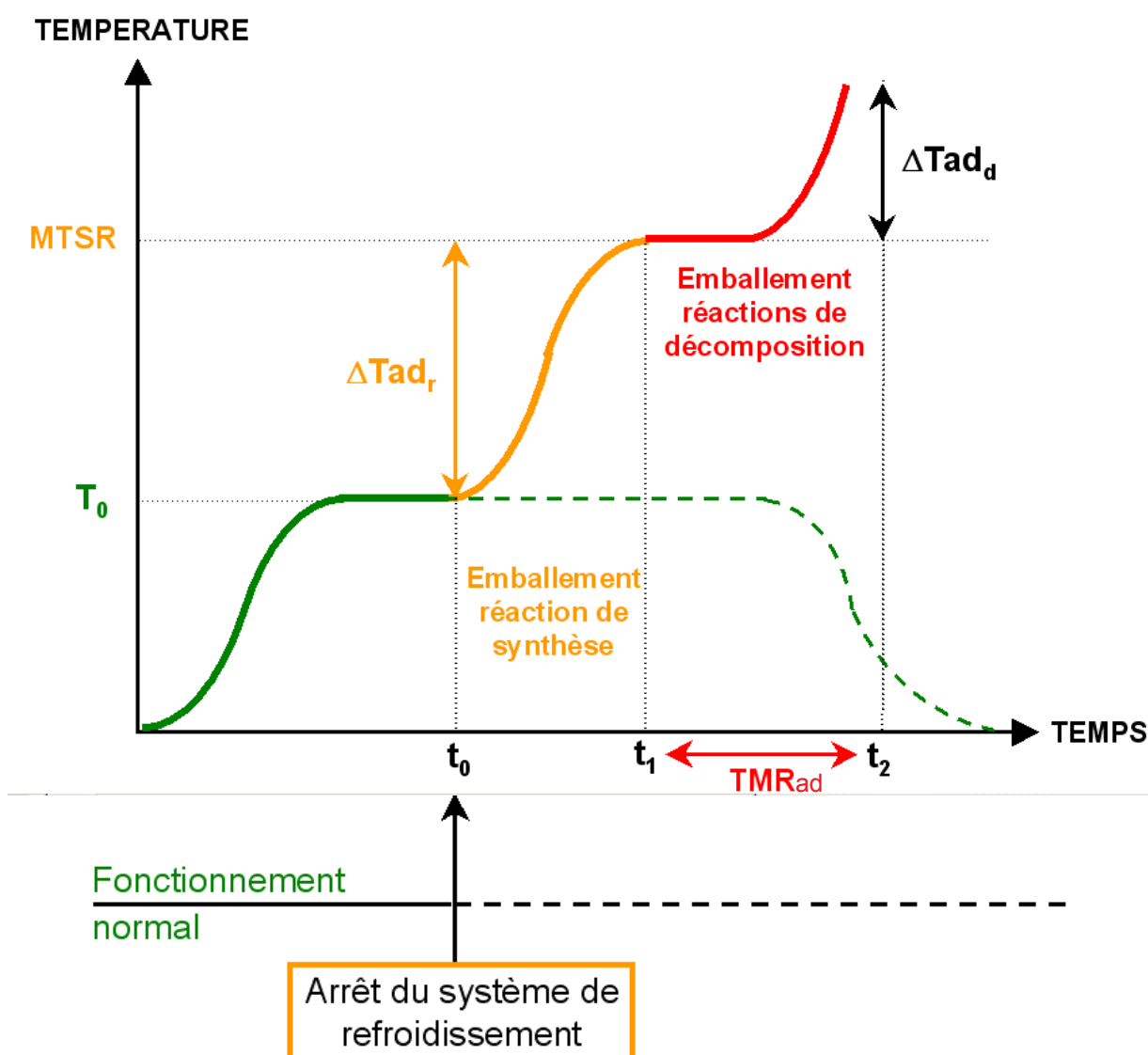
## Diagramme du scénario d'emballage thermique

Parmi les dix dérives de procédés, l'emballage thermique homogène par excès de température reste à ce jour le plus connu.

Bien que les causes puissent être multiples, ce phénomène apparaît le plus souvent suite à une dérive du procédé de type **défaillance du système de refroidissement**.

Dans ce cas de figure, l'évolution de la température du milieu réactionnel peut-être représentée sous la forme d'un diagramme (cf. figure ci-dessous).

Cette figure met en évidence un certain nombre de paramètres qui permettent d'évaluer la criticité des scénarios envisagés.



### Scénario de perte totale de refroidissement dans un réacteur discontinu

Pour construire ce diagramme, on considère une réaction exothermique mise en œuvre dans un réacteur discontinu.

Dans le cas d'un **fonctionnement normal**, on observe généralement une phase de montée en température vers la température opératoire, notée ici  $T_0$ . Cette température est ensuite régulée, via un système de refroidissement, et peut rester constante pendant toute la durée de l'opération. Dans le cas général, la température du milieu réactionnel diminue lorsque la synthèse chimique est terminée.

En revanche, en cas d'**arrêt du système de refroidissement** avant la fin du processus, le système se retrouve en mode adiabatique (la chaleur dégagée par la réaction n'est plus évacuée vers l'extérieur) et on observe une augmentation de température du milieu réactionnel jusqu'à un autre palier de température (MTSR), atteint au **temps  $t_1$** . Cette phase correspond à l'**emballement de la réaction de synthèse**. A ce stade, les deux paramètres importants sont :

- ❑ **MTSR** (Température Maximale de la Réaction de Synthèse) qui correspond à la température maximale pouvant être atteinte par le système en raison de l'énergie dégagée par la réaction principale. A cette température, le réactif en défaut a été totalement consommé.
- ❑  **$\Delta T_{ad}$**  (Élévation de température adiabatique) qui correspond à la différence de température entre la température opératoire  $T_0$  et la MTSR.

Plus le  **$\Delta T_{ad}$**  est grand, plus la température maximale du milieu réactionnel peut être importante et plus le risque est élevé. Par exemple, si la MTSR dépasse la température d'ébullition du milieu réactionnel, il peut y avoir des risques de montée en pression dans le réacteur.

De plus, si la température MTSR atteinte est suffisante pour amorcer des réactions secondaires ou des réactions de décomposition exothermique, l'accumulation de chaleur au sein du milieu réactionnel peut provoquer une nouvelle et brutale montée en température. Cette phase correspond à l'**emballement de réactions secondaires ou de décomposition**. Cet emballement thermique est généralement beaucoup plus violent que le premier. Le paramètre important est :

- ❑ **TMRad** (Time to Maximum Rate ou temps d'accès à la vitesse maximale des réactions secondaires en régime adiabatique) qui correspond au temps avant le déclenchement du second emballement. Il caractérise la probabilité d'occurrence de l'emballement thermique : plus ce temps est long, plus les opérateurs ont le temps d'agir sur le procédé et moins le risque est élevé.

Dans une étude récente, F. Stoessel a proposé de classer un scénario selon trois niveaux de risque en tenant compte respectivement des valeurs de l'accroissement de température adiabatique ( $\Delta T_{ad}$ ) et celles du « Time to Maximum Rate » (TMRad) :

Risque	Relatif à la réaction de synthèse	Relatif aux réactions secondaires ou de décompositions
élevé	$\Delta T_{ad} > 200 \text{ °C}$	TMRad < 8 h
moyen	$50 \text{ °C} < \Delta T_{ad} < 200 \text{ °C}$	24 h < TMRad < 8 h
faible	$\Delta T_{ad} < 50 \text{ °C}$	24 h < TMRad

Au-delà de 24h, F. Stoessel considère que les opérateurs ont le temps d'agir sur le procédé pour le basculer en position de sécurité. Les valeurs du tableau ci-dessus ne sont données qu'à titre indicatif et ne sont pas réglementaires.

# Reconnaître les composés instables

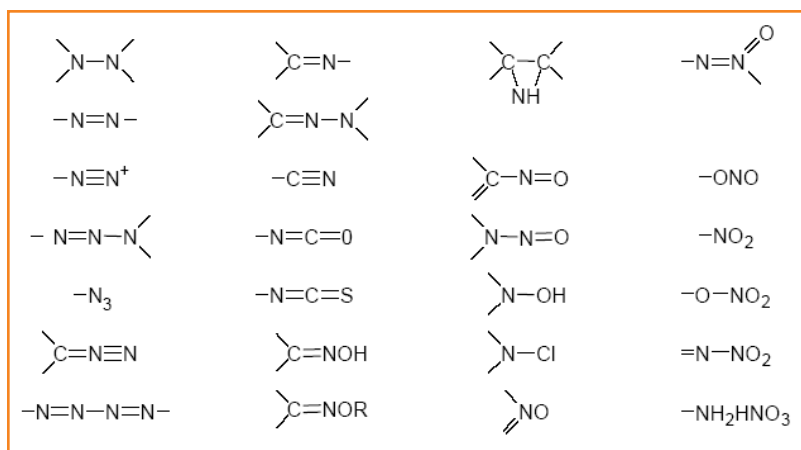
## Formule développée des molécules et données de la littérature

L'instabilité thermique des substances chimiques peut être approchée par un examen attentif de leur formule chimique développée, de l'analyse des enchaînements d'atomes et de liaisons pour s'assurer de la présence éventuelle de groupements instables ou explosophores.

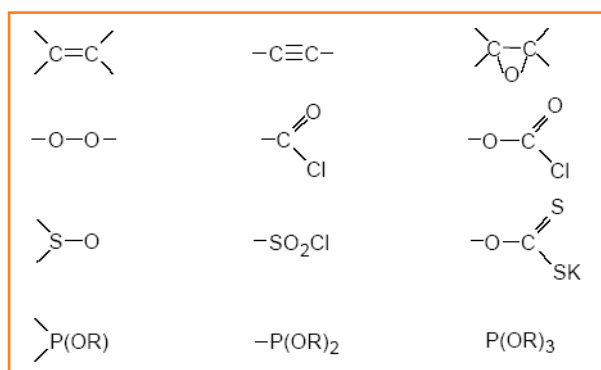
Des compilations systématiques des substances et des fonctions chimiques instables sont disponibles dans de nombreux ouvrages spécialisés de la littérature.

Pour exemple, T. Grever a distingué trois catégories de groupes instables :

- les groupes fonctionnels instables contenant des atomes d'azote, comme par exemple :



- les groupes fonctionnels instables pouvant donner une décomposition ou une polymérisation et ne contenant pas d'atome d'azote, comme par exemple



- les groupes qui peuvent rendre une molécule instable s'ils s'y trouvent simultanément.

Groupe 1	Groupe 2
-NH <sub>2</sub>	-Cl, -Br, -OCH <sub>3</sub>
-OK, -ONa	-Cl
-COOK, -COONa	-Cl



## Estimation thermodynamique

L'instabilité des molécules peut également être évaluée grâce à des méthodes d'estimation thermodynamique basées sur les enthalpies de formation connues ou sur le principe de la procédure d'additivité des contributions de groupes de Benson.

Par exemple, sur ce principe, le programme CHETAH (Chemical Thermodynamic and energy release) développé par le National Institute of Standards (NIST), est très utilisé dans l'industrie.

A partir des formules chimiques, ce programme fournit les valeurs de quatre critères. Ces valeurs conduisent à un classement quantitatif des molécules selon trois niveaux de risques : risque faible, risque moyen, risque élevé. Les quatre critères, généralement notés C1 à C4 correspondent à :

- ❑ l'enthalpie de décomposition,
- ❑ l'aptitude à la combustion,
- ❑ la mesure du caractère redox interne et le bilan d'oxygène,
- ❑ l'effet de masse.

# Reconnaître les réactions instables

## Retour d'expérience et données de la littérature

Le retour d'expérience peut aider à identifier des réactions instables. Pour exemple, une étude de J.A. Barton, publiée en 1991 sur 134 cas d'accidents par procédé chimique discontinu et semi continu, apporte des indications sur la sensibilité de certaines familles de réactions :

Procédé	Nombre d'accidents
Polymérisation	45
Nitration	33
Sulfonation	12
Halogénéation (principalement chlorination)	9
Hydrogénation	7
Hydrolyse	6
Oxydation	4
Alcoholyse	3
Amination	3
Cyclisation	3
Estérification	2
Diazotation	2
Méthylation	2
Isomérisation	2
Electrolyse	1

Ainsi, les réactions de type polymérisation, nitration, halogénéation, hydrolyse et oxydation, présentent une fréquence élevée d'accidents, sont à l'évidence dangereuses et nécessitent une attention particulière. Nombre de ces réactions sont connues pour être très exothermiques ou susceptibles de libérer d'importantes quantités de produits gazeux.

Une liste de réactions dangereuses mises en œuvres dans des procédés industriels a été publiée par J.C. Leung et H.K. Fauske.

## Enthalpie de réaction

Les réactions exothermiques sont celles qui présentent un potentiel de danger en matière d'emballage thermique. La valeur de l'enthalpie de réaction, qui correspond à l'énergie dégagée au cours du processus réactionnel est un paramètre important pour évaluer la criticité d'un procédé et prévoir les risques d'explosions thermiques. On constate que les réactions instables ont des enthalpies de réaction élevée. On peut citer par exemple :

- Hydrogénation d'un dérivé aromatique mononitré :  $\Delta H_r = -560 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,
- Sulfonation :  $\Delta H_r = -150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,
- Nitration :  $\Delta H_r = -130 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,
- Amination :  $\Delta H_r = -120 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

A l'inverse, les estérifications seront la plupart du temps athermiques ou peu exothermiques.

Il est également important de procéder à l'examen des réactions consécutives ou secondaires, car le plus souvent leurs enthalpies de réaction dépassent fortement celle de la réaction principale. On peut citer par exemple :

- Réaction principale de nitration d'un composé aromatique :  $\Delta H_r = -150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .
- Réaction secondaire de décomposition du dérivé nitré :  $\Delta H_d = -350 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

## Mélanges potentiellement instables

L'instabilité thermique d'un mélange peut résulter de la mise en contact de deux substances incompatibles qui, la plupart du temps, sont d'une part une substance oxydante et d'autre part une substance facilement oxydable. Mais ceci n'est pas un cas unique. Un recueil très utile concernant les incompatibilités entre deux substances chimiques est le Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazard.

## Méthode de classement des réactions (diagramme de F. Stoessel)

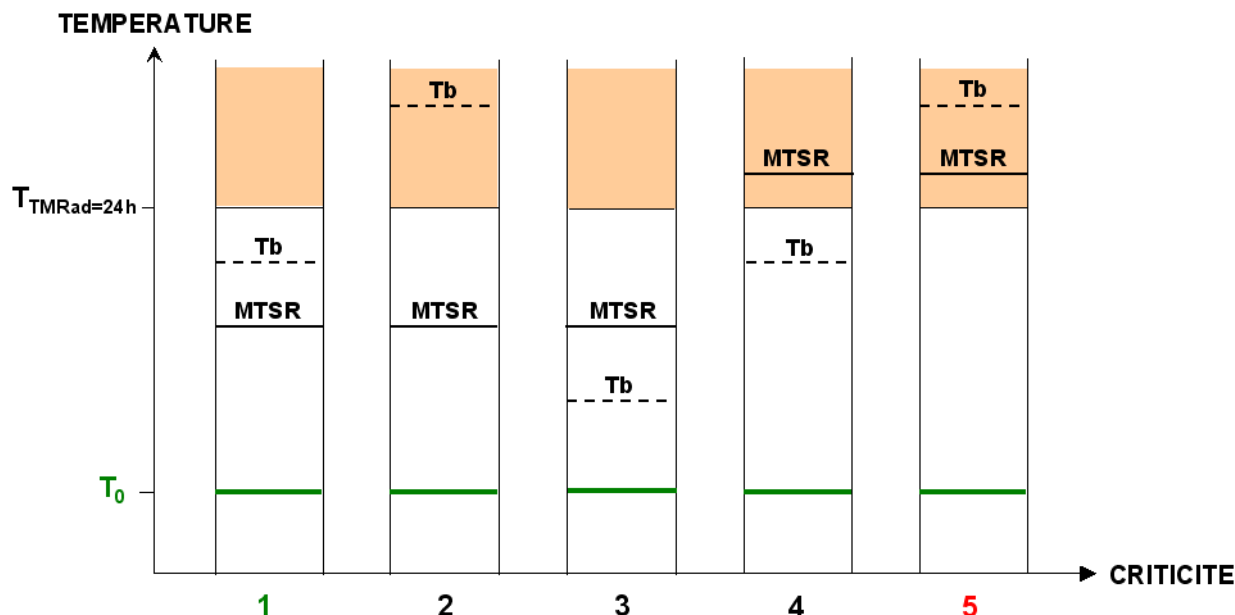
Il est possible de retenir quatre valeurs de températures clés permettant d'évaluer la criticité de la mise en œuvre industrielle de réactions chimiques :

- La température opératoire du procédé,  $T_0$ .
- La température maximale de la réaction de synthèse, MTSR.
- La température à partir de laquelle le TMRad devient supérieur à 24h,  $T(\text{TMRad}=24\text{h})$ .
- La température d'ébullition du milieu réactionnel,  $T_b$ .

Dans le cas où le milieu réactionnel est mis en œuvre au sein d'un réacteur fermé, cette dernière température est remplacée par la température à laquelle la pression atteint la valeur maximale tolérable, comme par exemple la pression de tarage du disque de rupture.

Ces quatre températures permettent de hiérarchiser la criticité des procédés chimiques selon le diagramme de la figure page suivante.

Cette méthode de hiérarchisation, non imposée par la réglementation, mais couramment utilisée par les exploitants permet le classement des procédés dans l'une des cinq classes de criticité de la moins critique (classe 1) à la plus critique (classe 5).



### Classement de la criticité des scénarios potentiels selon F. Stoessel

- **Classe 1** : si la masse réactionnelle n'est pas maintenue trop longtemps sous des conditions de confinement, le procédé est thermiquement sûr.
- **Classe 2** : si la masse réactionnelle n'est pas maintenue trop longtemps sous des conditions de confinement, le procédé est thermiquement sûr.
- **Classe 3** : si le milieu réactionnel est maintenu plus de 24h sous des conditions de confinement thermique, une réaction de décomposition peut être amorcée. La masse réactionnelle doit donc rester sous contrôle. Une mesure consiste à utiliser un système de refroidissement par évaporation. Dans ce cas, le condenseur devra être convenablement dimensionné en tenant compte de la quantité de vapeur pouvant être générée. Un autre moyen est d'utiliser un système de noyage ou de « vide vite ».
- **Classe 4** : l'explosion thermique peut survenir dans un délai inférieur à 24h après la perte de contrôle. La masse réactionnelle doit donc rester sous contrôle. Une mesure consiste à utiliser un système de refroidissement par évaporation. Dans ce cas, le condenseur devra être convenablement dimensionné pour ce type de panne. Un autre moyen est d'utiliser un système de noyage ou de « vide vite ». La sécurité de la mise en œuvre de la réaction chimique dépend à la fois de la puissance calorifique de la réaction de synthèse au point d'ébullition ainsi que de celle de la réaction de décomposition au point d'ébullition.
- **Classe 5** : l'explosion thermique peut survenir dans un délai inférieur à 24h après la perte de contrôle. Dans ce cas, l'évaporation n'est pas suffisante pour empêcher l'emballement thermique. La meilleure solution est de revoir le procédé de synthèse pour trouver une voie plus sûre.

## A retenir

- ❑ De la même manière que pour le diagramme de l'emballage thermique, le diagramme de F. Stoessel est construit uniquement dans le cas d'une perte de refroidissement.
- ❑ Dans les niveaux d'instabilité 4 et 5, il est impératif de procéder à des études plus approfondies dans un calorimètre réactionnel. Les scénarios étudiés doivent prendre en compte les cas suivants : variation de la vitesse d'agitation, variation de la température du procédé, arrêt d'agitation en cours d'introduction et défaut de refroidissement dans la double enveloppe.
- ❑ Les systèmes de noyage ou de « vide vite » peuvent être rencontrés sur les réactions de niveaux 3, 4 et 5 selon le procédé et les dispositifs considérés.
- ❑ Un complément d'étude sera réalisé pour les réactions de catégorie 3, 4 voire 5. Il portera sur les phénomènes de surpression et de production de gaz via par exemple une analyse dans un calorimètre pseudo-adiabatique. Les appareils préconisés sont : le VSP®, le RSST® et l'ARC®.
- ❑ La température  $T(TMRad=24h)$  est très difficile à obtenir expérimentalement : il est conseillé de vérifier comment l'exploitant a obtenu cette donnée. Idéalement cette donnée est obtenue à l'aide de mesures effectuées dans un calorimètre pseudo-adiabatique. Les appareils préconisés sont : le VSP® et le RSST®.

! Certains industriels ont pris le parti de compléter le classement issu de l'étude thermique par des données de type toxicité des produits, inflammabilité, quantité engagée, accidentologie, etc. En effet, une synthèse peut ne pas présenter de risques thermiques mais être tout de même dangereuse.

Par exemple une réaction utilisant du chlorure de thionyle afin d'obtenir un chlorure d'acide est en général athermique, voire endothermique. Selon le diagramme, cette réaction serait donc classée avec une criticité de niveau 1. Or, la manipulation du réactif présente à elle seule un danger évident. De plus, la mise en œuvre de cette synthèse entraîne un dégagement de  $SO_2$  et de HCl, gaz extrêmement toxiques. Cette réaction devrait donc être classée à un niveau de criticité plus important.

## Conclusion

Les concepts et paramètres associés au scénario d'emballage thermique permettent de procéder à une évaluation du risque thermique et de mettre en place des mesures préventives adaptées selon la classe de criticité identifiée : ajustement des conditions opératoires, modifications des équipements, dimensionnement d'événements, etc. Toutefois, cette étude ne peut être menée sans une connaissance précise des caractéristiques thermiques et cinétiques de la réaction de synthèse d'une part, et de la (des) réaction(s) secondaire(s) ou de décomposition d'autre part. Ces données sont généralement obtenues à partir de mesures calorimétriques.

# Méthodes expérimentales pour l'obtention des données thermiques

Les méthodes mises en œuvre pour l'étude de la stabilité thermique des substances et du risque d'emballage thermique consistent principalement en des mesures calorimétriques. Ces méthodes peuvent être classées en différentes catégories en fonction du type d'appareillage utilisé :

- ❑ **Les méthodes dites de « screening »** : ce sont des méthodes expérimentales préalablement utilisées pour tester tous les échantillons faisant ensuite l'objet de déterminations plus complètes par d'autres méthodes. Il s'agit essentiellement de l'analyse thermique différentielle qui met en jeu de faibles quantités de produits (quelques milligrammes à quelques grammes) et permet d'étudier la stabilité thermique des échantillons sur une gamme de température (de 0 à 400 °C par exemple). Exemples : ATD, ATG, DSC...
- ❑ **Calorimètres isothermes** : dans ces techniques, l'appareil impose sa température à l'échantillon. Le mode opératoire peut consister en une progression de température ou une exposition isotherme. Il s'agit le plus souvent d'un calorimètre de type « Calvet ». Exemple : C80®
- ❑ **Calorimètres adiabatiques** : les techniques adiabatiques ou pseudo-adiabatiques sont celles où la température de la cellule de mesure est asservie pour être égale à la température de l'échantillon, afin d'éliminer toute perte thermique de la cellule de mesure et placer l'échantillon dans des conditions adiabatiques (cas de l'emballage thermique en réacteur fermé par perte de refroidissement). Exemples : Vase Dewar fermé, RSST®, VSP®, ARC®, PHI-TEC®...
- ❑ **Calorimètres réactionnels** : la calorimétrie réactionnelle est une technique macro-calorimétrique mettant en œuvre des échantillons de l'ordre du kilogramme pour l'étude thermique de réactions chimiques du point de vue de la sécurité. Cette technique permet en effet de réaliser des réactions chimiques à l'échelle du laboratoire, dans des conditions proches des conditions industrielles, pour les procédés discontinus ou semi-continus en réacteur agité, tout en mesurant le flux de chaleur échangé au travers de la paroi du réacteur. Exemples : RC1®, DRC®, SIMULAR®...

## A retenir

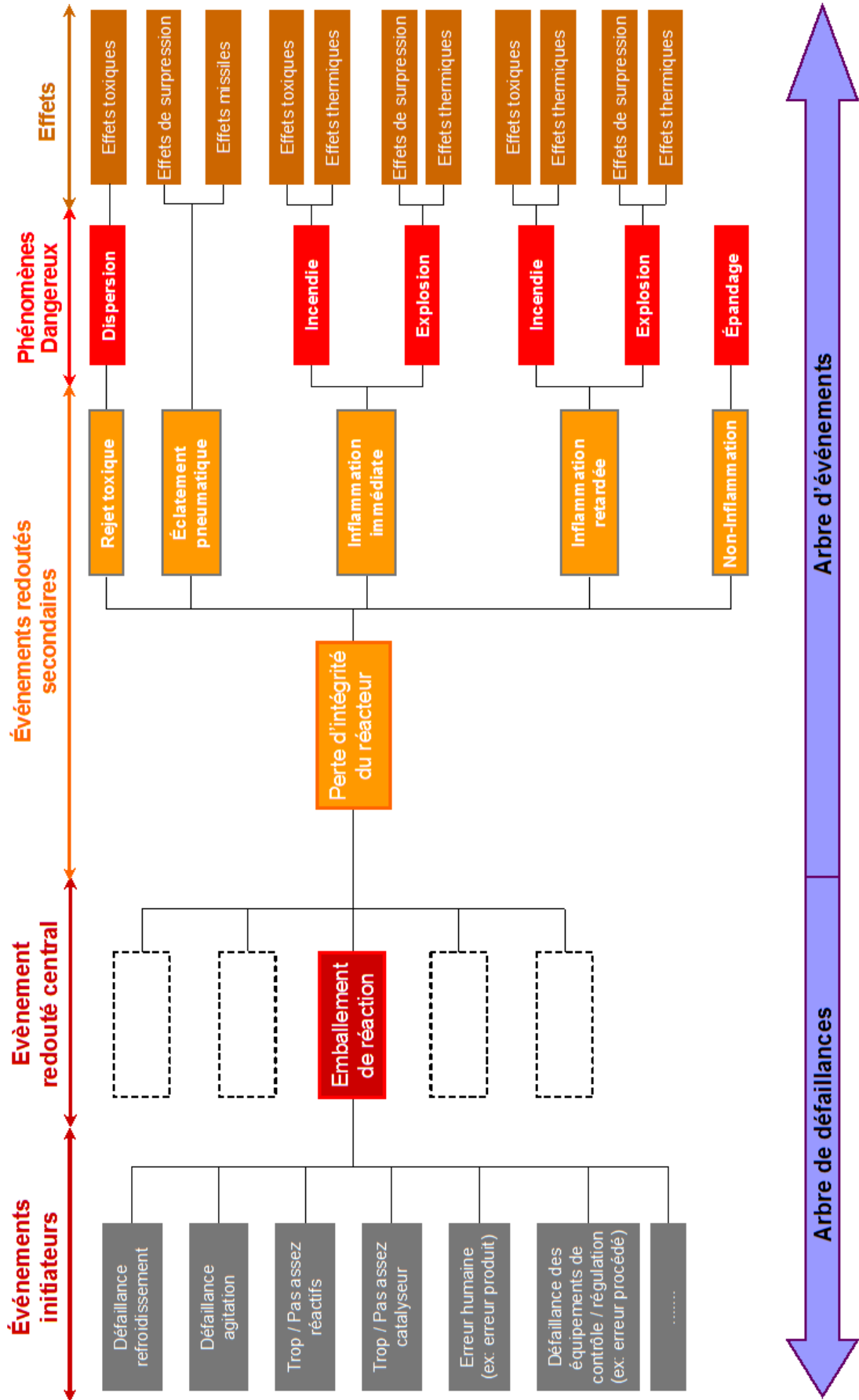
- ❑ Bien que l'emballage thermique soit un phénomène qu'il faut absolument aborder dans le cadre de l'étude de sécurité d'un procédé chimique, il n'est pas le seul phénomène à pouvoir conduire à une explosion. Les autres scénarios ne doivent donc pas être négligés.
- ❑ Vous devez vous assurer que l'exploitant s'est doté des moyens nécessaires pour caractériser au mieux les réactions les plus dangereuses.
- ❑ Il existe un grand nombre de données bibliographiques ainsi que des ressources expérimentales pour évaluer le comportement thermique et cinétique des réactions mises en œuvre (voir bibliographie en fin de recueil).
- ❑ La stabilité thermique du procédé doit prendre en compte non seulement le fonctionnement normal mais également le fonctionnement dégradé.
- ❑ L'analyse thermique ne doit pas faire oublier les données sur la toxicité, l'inflammabilité, les quantités engagées pour le classement des réactions dangereuses.



Calorimètre réactionnel RC1  
Laboratoire LSPC INERIS

## Nœud papillon : Arbre des causes

Sur la base des informations développées dans ce chapitre, le nœud papillon débuté dans le chapitre précédent peut être complété, en y ajoutant l'arbre des défaillances relatif au scénario d'emballage thermique (voir figure ci-dessous).



# Maîtrise du risque chimique

## Mesures techniques de maîtrise des risques

Dans le cadre d'une EDD, l'exploitant doit dégager de l'analyse de risque des scénarios d'accidents majeurs pouvant conduire à un ou des phénomènes dangereux, dont il évalue les effets et les conséquences, notamment les effets dominos.

L'exploitant doit ensuite s'attacher à réduire à la source ces effets et à les maîtriser autant que possible. Il doit ensuite engager une réflexion sur les fonctions et mesures successives de maîtrise des risques et mettre en place un certain nombre de lignes de défense.

Cette action passe essentiellement par la mise en place de mesures de maîtrise des risques, appelées également barrières de sécurité. Ces barrières correspondent à un ensemble d'éléments techniques et organisationnels nécessaires et suffisants pour réduire la probabilité d'occurrence des scénarios d'accidents majeurs et/ou limiter leurs effets.

D'après l'article 4 de l'arrêté PGIC du 29 septembre 2005, les mesures de maîtrise des risques doivent répondre à quatre critères pour être prise en compte dans l'évaluation de la probabilité :

- ❑ être efficaces,
- ❑ avoir une cinétique de mise en œuvre en adéquation avec celle des événements à maîtriser,
- ❑ être testées de façon à garantir la pérennité du positionnement précité.
- ❑ être maintenues de façon à garantir la pérennité du positionnement précité.

En plus de ces critères, on devra s'assurer que la mesure de maîtrise des risques est indépendante du (des) scénario(s) pour le(s)quel(s) elle a été mise en place.

# Autour du réacteur chimique

## Principales barrières de sécurité rencontrées

Les réacteurs de synthèse utilisés dans l'industrie de chimie fine sont essentiellement des réacteurs discontinus ou semi-continus que l'on appelle également réacteurs « batch » et « semi batch ».

Ils sont généralement dotés d'un certain nombre de dispositifs d'instrumentation destinés à mesurer et à contrôler les paramètres opératoires du procédé ainsi qu'à détecter une dérive du procédé (cf. Fiche « sécurité instrumentale »).

Par ailleurs, lors de la conception du procédé, l'exploitant aura à mettre en place un certain nombre de barrières permettant de limiter les effets des phénomènes en cas de dérive.

Les principales barrières de sécurité rencontrées sur les installations de chimie fine sont

les suivantes :

- ❑ Les inhibiteurs et le « quench »,
- ❑ Le système « vide vite »,
- ❑ Les dispositifs de décharge (évents, disques de rupture, soupapes),
- ❑ Les colonnes de lavage ou de neutralisation ,
- ❑ Le « catch tank ».

L'ensemble de ces barrières fait l'objet de fiches disponibles dans la suite de ce chapitre.

Dans ces fiches, les quatre critères de l'arrêté PGIC évoqués ci-dessus ne sont pas traités puisqu'ils sont spécifiques à chaque contexte d'utilisation pour chacune des barrières. En revanche, les « questions principales à poser » situées à la fin des fiches, apportent des éléments sur le sujet.

## A retenir pour l'ensemble des barrières

- ❑ Pour pouvoir garder dans le temps un niveau de performance des barrières de sécurité, il est indispensable de les maintenir et de les tester régulièrement.
- ❑ Les barrières doivent être soit des concepts éprouvés, soit déclarées dans le cahier des charges comme un matériel de sécurité.
- ❑ Tout ce qui est matériel de sécurité doit être indépendant du procédé. Exemple : un capteur de régulation ne doit pas servir pour la sécurité.

## Autres éléments intéressants

D'autres éléments annexes doivent également être pris en compte.

Bien qu'ils ne constituent pas des barrières à proprement parler, il sont importants pour la compréhension du procédé et la prévention des dérives :

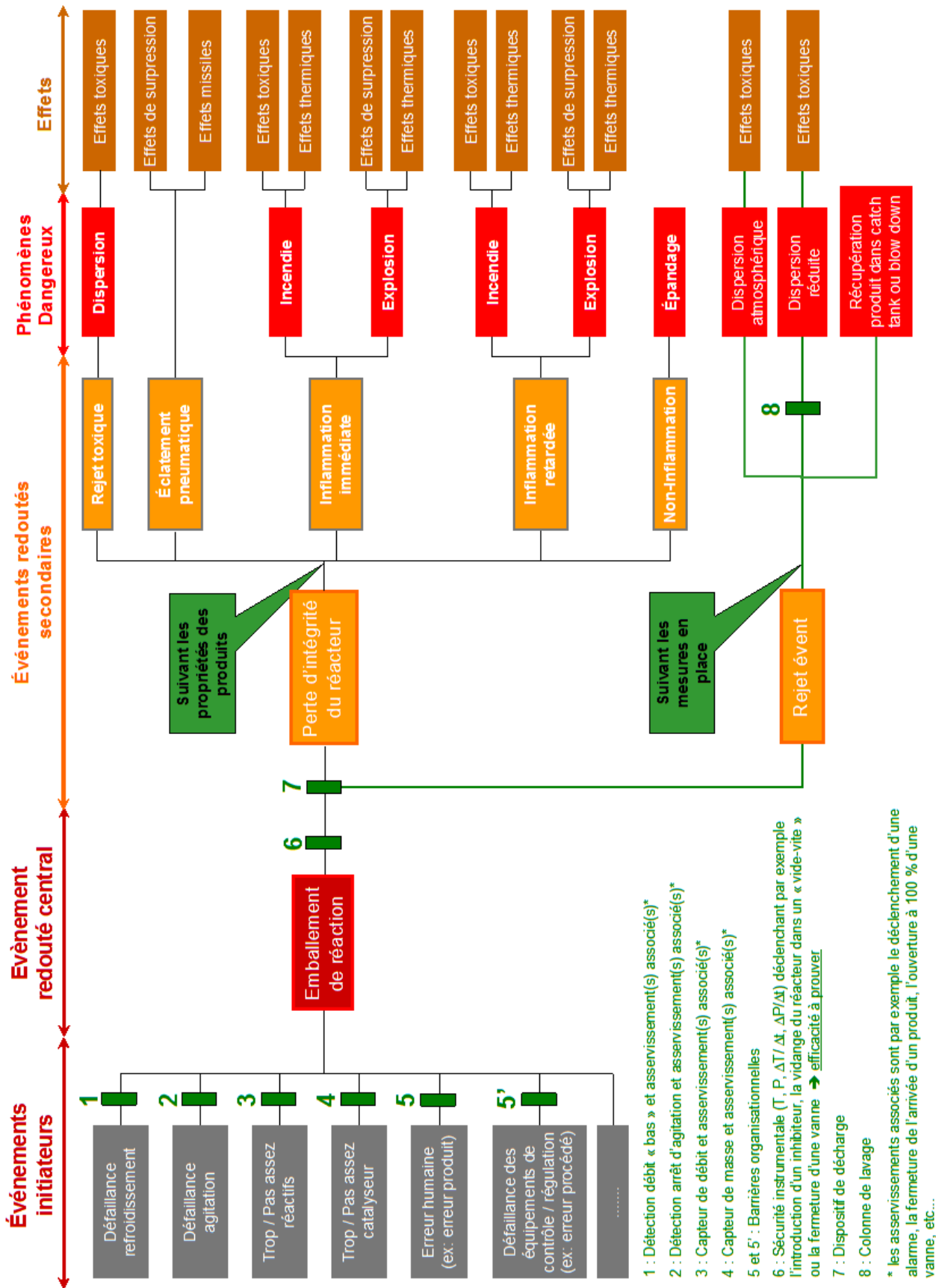
- ❑ La gestion des utilités.
- ❑ Le chargement du réacteur.
- ❑ Les flexibles.

Ces éléments font également l'objet de fiches dans la suite du présent chapitre.



## Nœud papillon : mise en place des barrières

La dernière étape dans la construction du nœud papillon consiste à y faire figurer les barrières mises en place pour assurer la mise en sécurité du procédé en cas de dérive. Le nœud papillon suivant reprend donc l'arbre d'événements, l'arbre de défaillances ainsi que l'ensemble des barrières de sécurité.



# Sécurité instrumentale

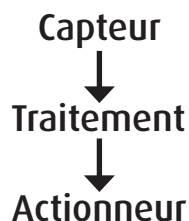
La sécurité instrumentale permet de détecter d'éventuelles dérives au-delà d'un certain seuil permettant, soit de transmettre l'information sous forme d'alarme aux opérateurs, soit d'agir directement sur le procédé par le biais d'automatismes, pour mettre l'installation dans une position de sécurité.

## Fonction de sécurité

La sécurité instrumentale est généralement composée d'un ou de plusieurs capteurs (détection), d'unités de traitement (relayage, automate, calculateur...) et d'un ou de plusieurs actionneurs conformément au schéma ci-contre.

Dans le cas de la chimie fine, l'instrumentation de sécurité des réacteurs a pour principal objectif de détecter des dérives pouvant conduire à un emballement de réaction afin :

- d'alerter l'opérateur pour que celui-ci agisse sur le procédé,
- ou d'agir directement pour mettre en sécurité le réacteur.



Chaîne d'action de la sécurité instrumentale

## Les capteurs

L'instrumentation que l'on rencontre sur un réacteur sert :

- à mesurer les paramètres qui peuvent être à l'origine d'un emballement (défaut d'agitation, erreur de chargement, défaut de refroidissement...),
- à mesurer les paramètres qui sont caractéristiques d'un début d'emballement (température et pression du milieu réactionnel, échanges thermiques anormaux avec le système de refroidissement).

Par rapport à ces deux cas de figure, on peut mesurer notamment :

- L'intensité du courant alimentant le moteur de l'agitateur, le couple et/ou la vitesse de rotation de l'arbre de l'agitateur (les deux premières mesures sont celles qui traduisent le plus directement le fonctionnement effectif de l'agitateur).
- Des débitmètres sur l'introduction des différents réactifs utilisés.



Tableau d'affichage des paramètres opératoires et de sécurité (Photo A. Barbero)

- Des capteurs de niveau (peu utilisés pour les réacteurs).
- Des pesons.
- Des capteurs de température et de débit du fluide caloporteur.
- Des capteurs de température du milieu réactionnel (il est recommandé de positionner deux capteurs de température à deux endroits différents pour prévenir les risques d'accumulation).
- Des capteurs de pression pour mesurer la pression du ciel gazeux du réacteur (le contrôle de l'existence d'une surpression dans le réacteur tient lieu dans certains cas de contrôle de l'efficacité de l'inertage du ciel afin d'éviter la formation d'une atmosphère explosive).
- Mesure de la quantité de chaleur échangée entre le milieu réactionnel et le fluide caloporteur véhiculé dans la double enveloppe.

## Actionneurs

A partir de l'information fournie par l'instrumentation, le traitement réalisé permet de déclencher des actions à partir d'un certain seuil. Par exemple :

- une valeur de température :  $T \geq T_{\text{seuil}}$

- une évolution de température dans le temps  $\left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right) \geq \left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)_{\text{seuil}}$

En dehors de la simple alarme qui nécessite l'intervention de l'opérateur (soit manuellement soit via un bouton d'arrêt d'urgence), les actionneurs suivants peuvent être déclenchés :

- ouverture d'une vanne (refroidissement maximal, « vide vite », « catch tank », mise à l'atmosphère, injection d'inhibiteur, « quench »...).
- fermeture d'une vanne (arrêt de l'alimentation en produit, arrêt de la chauffe...).
- arrêt d'une pompe (arrêt de l'alimentation en produit).
- mise en marche, augmentation de la vitesse de l'agitateur.

Pour assurer des fonctions de sécurité, on installe généralement des vannes dites « Tout ou Rien ». Ces vannes sont soit totalement ouvertes, soit totalement fermées. Il s'agit la plupart du temps de vannes pneumatiques dont l'ouverture et la fermeture sont déterminées par l'alimentation ou non en air comprimé d'un servomoteur.

On distingue :

- les vannes « normalement ouvertes » (NO) ou « ouvertes par manque d'air » (OPMA) qui s'ouvrent totalement lorsqu'elles ne sont plus alimentées en air,
- Les vannes « normalement fermées » (NF) ou « fermées par manque d'air » (FPMA) qui se

ferment totalement lorsqu'elles ne sont plus alimentées en air.

L'arrêt d'alimentation en air comprimé peut par exemple être déclenché en appuyant sur un bouton d'arrêt d'urgence. Le repli de ces vannes en position de sécurité (NO ou NF) est généralement très rapide.

Les vannes de régulation (dont l'ouverture du robinet peut varier entre 0 et 100 %) qui servent à la conduite du procédé, n'ont pas de fonction de sécurité, mais possèdent dans la plupart des cas une position de repli.

Il n'est pas rare de rencontrer sur une même canalisation une vanne de régulation, et une vanne de sécurité « tout ou rien ».



Vanne de sectionnement de circulation de phosgène (Photo A. Barbero)

## Les questions principales à poser

- Est-ce que les capteurs de température sont implantés aux endroits où il y a un risque d'accumulation ?
- Existe-t-il une instrumentation relative à l'agitation ? Si oui celle-ci permet-elle de détecter la rotation de l'arbre et la consommation de puissance ?
- Est-ce que les chaînes de sécurité (des capteurs aux actionneurs) sont maintenues et testées régulièrement ?
- Est-ce que l'instrumentation de sécurité est distincte de celle assurant l'exploitation ?
- Est-ce que le temps de réponse de la chaîne de sécurité est compatible avec la cinétique de l'emballement ?
- Est-ce qu'en cas de détection, une action (automatique ou manuelle) est systématiquement prévue ?
- Est-ce que la position de repli des vannes « tout ou rien » et de régulation (NO ou NF) correspondent bien à des positions qui mettent en sécurité le procédé (exemple : blocage de l'alimentation en réactifs en cas d'emballement) ?

# Inhibiteur et « Quench »

L'injection d'inhibiteur (aussi désigné par son terme anglophone « killer ») ou le « quench » permettent de stopper ou de ralentir fortement la réaction d'emballement afin de rester dans la plage de sécurité du procédé.

## L'injection d'inhibiteur

Après détection d'un début d'emballement thermique, l'introduction d'un inhibiteur dans le réacteur permet de bloquer le mécanisme réactionnel. Cette méthode est très utilisée, par exemple dans les réactions de polymérisation, le « killer » étant généralement un absorbeur de radicaux libres ou un poison du catalyseur.

L'inhibiteur est en règle générale stocké dans une enceinte sous pression directement reliée au réacteur par une ou plusieurs canalisations. La simple ouverture de vannes permet l'injection rapide de l'inhibiteur dans le milieu. La redondance des réservoirs et des vannes d'alimentation peut être une recommandation de bonne pratique.

## Le « quench »

Le « quench » correspond à l'introduction rapide dans le réacteur d'un produit capable de faire chuter rapidement la température. Il s'agit généralement d'une grande quantité de solvant qui permet à la fois de diluer le milieu réactionnel et de faire chuter la température.

Cette action a généralement pour effet de diminuer sensiblement la cinétique d'emballement et d'écartier ainsi les risques d'explosion thermique.

! Généralement, en cas d'arrêt de l'agitation, il faut s'attendre à ce que le « quench » ou l'introduction d'inhibiteur ne soit pas efficace, la répartition du produit au sein du réacteur n'étant pas homogène.

Sans que cela soit une solution universelle, il est cependant possible de contourner cette difficulté, par exemple en injectant du gaz, éventuellement au niveau de plusieurs points d'injection, pour provoquer une turbulence et donc un mélange au sein du milieu réactionnel (exemple avec du CO<sub>2</sub>).

! Le « quench », et plus spécialement l'inhibiteur, sont spécifiques à la réaction mise en œuvre. En effet, il est possible qu'un produit mal choisi favorise la réaction principale ou des réactions secondaires/de décomposition au lieu de les stopper. C'est pourquoi, il est important d'avoir une bonne connaissance de la chimie du procédé.

## Les questions principales à poser

- L'inhibiteur a-t-il été spécifiquement choisi pour le procédé mis en œuvre ?
- Quelle est l'efficacité de l'inhibiteur par rapport à la réaction mise en œuvre : quantité, nature de la réaction chimique... ?
- Les points d'injection permettent-ils une dispersion rapide de l'inhibiteur ou du « quench » dans la masse réactionnelle ?
- Est-ce que l'arrêt de l'agitation a été pris en compte pour la définition du dispositif d'injection ?

# Vide-vite ou « dump tank »

Le « vide-vite » est un système qui permet d'évacuer et de collecter rapidement vers l'extérieur le contenu du réacteur.

## Description

Le « vide-vite » est un système permettant en cas d'urgence, d'évacuer rapidement grâce à une vanne ¼ de tour de gros diamètre, le contenu du réacteur dans un volume additionnel qui contient une grande quantité de liquide froid. Ce système est très utilisé pour les nitrations, pour la fabrication de peroxydes ou autres produits fortement instables, qui sont coulés dans l'eau en cas d'élévation anormale de la température.

Dans le cas d'une installation comportant plusieurs réacteurs, il peut arriver qu'ils soient tous reliés au même « vide-vite ».

## Exemple d'utilisation

Une enquête a montré que ce système avait été utilisé lors d'un emballement thermique d'un réacteur de copolymérisation styrène/acrylonitrile en juillet 2000 sur un site de chimie fine français.

En effet, suite à un manque d'eau dans l'aéro-

réfrigérant, le refroidissement était insuffisant. Les limites du procédé étaient atteintes.

Il a donc été décidé, comme le prévoit la procédure d'urgence, d'introduire un inhibiteur de réaction pour éviter la prise en masse du produit avant de procéder à la vidange totale dans le dispositif « vide-vite » placé sous le réacteur.

Cet incident n'a engendré aucun dégât matériel, dommage corporel ou conséquence sur l'environnement.

! Comme pour l'inhibiteur ou le « quench », il faut s'assurer que le produit contenu dans le « vide-vite » participe à ralentir la (les) réaction(s) plutôt qu'à la (les) favoriser.

! En cas de début d'emballement, l'utilisation d'un « vide-vite » vide et sans autre action revient simplement à déplacer le danger depuis le réacteur jusqu'à une enceinte de stockage.

## Les questions principales à poser

- Est-il clairement prévu de purger le volume et de réinitialiser le système après que le « vide-vite » ait été sollicité (ceci afin de ne pas conserver une situation dégradée) ?
- Une sollicitation simultanée pour plusieurs réacteurs du « vide-vite » est-elle probable ? Dans ce cas reste-il efficace ? Que ce soit le cas ou non, l'exploitant devra justifier son choix.
- Y a-t-il des vérifications régulières pour s'assurer qu'il y a toujours la bonne quantité de liquide froid dans le « vide-vite » ? (une fuite pourrait conduire à la vidange du réservoir par exemple et le milieu réactionnel évacué ne pourrait plus être refroidi).
- La quantité et la nature du produit contenu dans le « vide-vite » sont-elles adaptées en cas de vidange du procédé et donc aptes à empêcher un simple déplacement du risque ?
- La vanne de vidange fait-elle l'objet d'une maintenance et de tests suffisants ?

# Dispositifs de décharge

On appelle dispositifs de décharge des systèmes qui servent à décharger une phase gazeuse contenue dans une capacité et dont la pression a augmenté au-delà d'un certain seuil. Il s'agit des soupapes, des disques de rupture et des événements d'explosion.

## Fonction de sécurité

Les dispositifs de décharge remplissent les fonctions d'évacuation d'une surpression anormale afin d'éviter la perte d'intégrité des capacités (réacteur, réservoir, colonne...).

Suite à une surpression, le produit évacué à l'extérieur de la capacité peut être sous forme de gaz ou de liquide, éventuellement chargé de solide. Dans le cadre de procédés de chimie fine, ces produits sont susceptibles d'être corrosifs, inflammables et/ou toxiques.

## Description des dispositifs

### Soupape de sécurité

Une soupape de sécurité est un appareil de robinetterie qui, placé sur une capacité contenant un fluide sous-pression s'ouvre automatiquement pour une valeur prédéterminée de la pression du fluide (pression de tarage d'ouverture).

La soupape est destinée à évacuer un certain débit de fluide puis à se refermer automatiquement lorsque la pression du fluide est descendue en dessous d'un certain seuil (pression de tarage de fermeture).

### Disque de rupture

Un disque de rupture est un dispositif destiné à se rompre pour une valeur prédéterminée de la pression d'un gaz (pression de tarage).

Ce dispositif fonctionne par déchirement ou par fragmentation d'un élément étalonné sous l'action de l'excès de pression. Un disque de rupture comprend les éléments suivants :

- Le disque proprement dit, qui est constitué d'une membrane circulaire, le plus souvent métallique mais aussi parfois en graphite,
- Des brides appelées porte-disque qui permettent le montage du disque de rupture sur la canalisation ou sur la capacité à protéger.

! Attention à la perte d'efficacité par fatigue.

## Appairement

Il n'est pas rare de rencontrer un disque de rupture monté en série (pour protéger et « soulager ») ou en parallèle (pour ajouter une sécurité supplémentaire) d'une soupape.

Dans les cas où le disque de rupture est monté en parallèle d'une soupape, la pression d'ouverture du disque doit être supérieure à la pression de tarage de la soupape (le disque soulage la soupape en cas de débit trop important).

Dans les cas où le disque de rupture est monté en série avec la soupape, il est recommandé de porter attention aux points suivants :

- Le disque de rupture doit être non fragmentant (le plus simple étant qu'il soit pré-entaillé).
- La pression d'ouverture maximum du disque de rupture doit être inférieure à la pression de tarage de la soupape.
- Un manomètre placé entre le disque de rupture et la soupape doit indiquer la pression atmosphérique (disque de rupture non fuyard). Ce manomètre doit être régulièrement contrôlé.

## Collecte et traitement

Le fluide évacué par le dispositif de décharge est soit envoyé directement à l'atmosphère (en règle générale à la verticale vers le haut) soit collecté pour être traité.

Dans ce dernier cas, le traitement peut utiliser les équipements suivants :

- Un catch tank pour récolter les produits (cf. fiche catch tank).
- Une colonne d'abattage ou de neutralisation pour un traitement chimique des produits (cf. fiche colonne de lavage).
- Une torche pour brûler les produits.

## Dimensionnement et conception

Pour le dimensionnement des dispositifs de décharge, on considère généralement au minimum les deux cas de figure suivants :

- ❑ Le cas feu : le dispositif est dimensionné pour évacuer la surpression produite dans la capacité à protéger, soumise au rayonnement d'un incendie.
- ❑ Le cas de l'emballement thermique : la méthode de dimensionnement la plus rencontrée dans ce cas de figure est celle qui a été développée par le « Design Institute for Emergency Relief System » (DIERS), groupe de travail de l'AICHE.

## Cas particulier des événements

### Event d'explosion

Ce dispositif de décharge est très différent des deux dispositifs décrits précédemment. Il protège également le réacteur d'une surpression mais dans le cas particulier de l'explosion d'une atmosphère explosive.

La technologie consiste généralement en une membrane fine « prédécoupée » (aluminium, acier...) et destinée à ne pas se fragmenter. L'événement n'est pas forcément un disque et se présente souvent sous la forme d'un carré ou d'un rectangle.

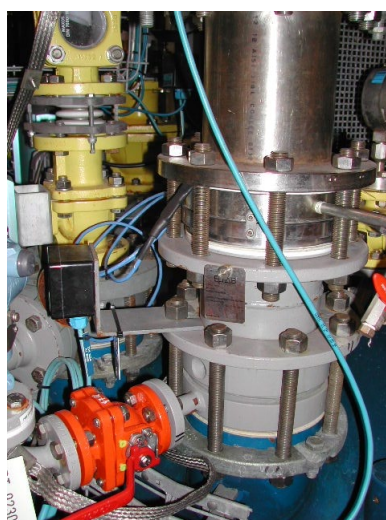
Les caractéristiques de dimensionnement sont elles aussi très différentes, les surfaces calculées étant généralement beaucoup plus grandes. Le fabricant fournit dans la plupart des cas l'événement en précisant une pression d'ouverture définie et non réglable.

! Les événements d'explosion sont très peu répandus sur les réacteurs et les stockages de liquide mais peuvent être utilisés sur des équipements comme les broyeurs, sécheurs...

### Event de respiration

Un événement de respiration est souvent assimilé à un orifice de respiration. Il s'agit d'une canalisation munie d'une soupape permettant de maintenir une pression voisine de la pression atmosphérique.

! Ne pas confondre les événements de respiration avec ceux d'explosion. Les fonctions de ces deux dispositifs sont très différentes.



Disque de rupture surmontant un réacteur (Photo A. Barbero)

## Les questions principales à poser

- ❑ Les dispositifs de décharge ainsi que les dispositifs en aval sont-ils dimensionnés pour tous les scénarios identifiés dans l'EDD (exemple : les soupapes sont généralement dimensionnées pour le cas feu uniquement ⇒ ne pas négliger le scénario d'emballement thermique s'il a été identifié).
- ❑ La pression d'ouverture du disque de rupture prend-elle en compte une éventuelle contre-pression ?
- ❑ L'EDD présente-t-elle une évaluation des risques engendrés par le fonctionnement de ces dispositifs ? On peut en effet envisager deux cas : un dysfonctionnement intrinsèque (ouverture intempestive de l'équipement en fonctionnement normal du procédé) ou une ouverture en situation critique.
- ❑ Est-ce que l'ouverture (ou fragmentation) du disque de rupture ne peut pas entraîner la projection de débris dangereux ?
- ❑ Si l'évacuation de la soupape est prévue à l'extérieur, des dispositions sont-elles prévues pour éviter que l'eau ne s'accumule dans la conduite de refoulement en cas d'ouverture de celle-ci ?

! Lors de l'inspection, il pourra être intéressant de vérifier si le disque est monté à l'endroit, et de contrôler le plombage des soupapes tarées ainsi que les certificats de tarage. D'autre part, si la soupape est montée sur une tuyauterie, il est préférable que son échappement soit parallèle au tuyau, pour ne pas engendrer de contrainte de flexion. Il est également préférable qu'elle soit supportée afin de limiter les efforts subis en cas d'ouverture.

# Colonnes de lavage

Ces dispositifs ont pour but de collecter et de traiter les gaz libérés lors d'un emballement de réaction afin de réduire la quantité de produit dangereux émise à l'atmosphère. On les appelle aussi « scrubber », colonnes d'abattage ou encore colonnes de neutralisation.

## Fonctionnement du dispositif

Les gaz issus de la réaction de décomposition peuvent être collectés et dirigés vers des colonnes d'absorption, de lavage ou de neutralisation.

Ces colonnes sont régulièrement rencontrées lorsque la réaction génère des gaz acides tel que HCl. Ceux-ci sont alors neutralisés à la soude.

Ces colonnes sont aussi rencontrées lors de l'utilisation de gaz toxiques notamment dans des réactions de phosgénation : on peut par exemple neutraliser le phosgène à la potasse.

Dans des unités utilisant des composés très toxiques, il peut exister une redondance au niveau des colonnes d'abattage mais cette redondance reste rare et coûteuse.

## Instrumentation

La colonne, qui est en soi un procédé, présente toutefois des risques de défaillance. Il est donc nécessaire de s'assurer qu'elle a fait l'objet d'une maintenance rigoureuse. C'est pourquoi, elle dispose généralement de sa propre instrumentation ainsi que de son propre système de sécurité.

L'instrumentation rencontrée sur une colonne d'abattage est souvent composée d'un détecteur de niveau bas (exemple : niveau de soude), d'un débitmètre avec alerte de débit bas et d'un pH-mètre. Ces détecteurs sont le plus souvent intégrés à un système qui entraîne l'arrêt du procédé.

## Dimensionnement

Bien que les colonnes de lavage soient installées le plus généralement pour la collecte des produits sortant par le dispositif de décharge, il n'est pas rare que les débits de produits neutralisants soient souvent paramétrés sur un fonctionnement normal de l'installation.

Pourtant, en cas d'emballement de réaction, les débits étant très importants et quasi instantanés, l'efficacité de la colonne sera réduite. De même, les phénomènes de décomposition étant mal

connus, les produits neutralisants peuvent être inefficaces sur les produits de décomposition.

- ! Il existe également des colonnes d'abattage à l'eau sans autres produits.
- ! Il convient de noter que les gaz inflammables de type COV sont généralement collectés pour être traités soit par incinération, soit par condensation, soit par adsorption sur charbon actif.
- ! La plupart des colonnes de lavage que l'on trouve sur une installation industrielle ont pour première vocation de traiter les gaz issus du procédé en fonctionnement normal. Si la co-



lonne est également destinée à jouer le rôle de barrière, il est nécessaire de s'assurer que l'efficacité de la colonne sur une situation d'emballement a été examinée de près.

**Tour d'abattage à la soude**  
(Photo A. Barbero)

## Les questions principales à poser

- Est-ce que la colonne a été dimensionnée pour un emballement de réaction ? Avec quelles caractéristiques en sortie de colonne ?
- Est-ce que le neutralisant utilisé est adapté aux produits libérés en cas d'emballement ?
- Est-ce que l'exploitant a mis en place des dispositifs afin de s'assurer que la colonne reste efficace dans le temps (mesure du pH, détection d'arrêt de pompe, niveau de neutralisant...) ?
- Existe-t-il une détection de sortie colonne ?
- La colonne fonctionne-t-elle en permanence ? Si non, son temps d'équilibrage (hydraulique, chimique) est-il suffisant pour qu'elle soit efficace.



# « Catch tank » ou « blow down »

Les « catch tank » ou « blow down » sont des dispositifs de collecte du fluide diphasique sortant par le dispositif de décharge. La dépression engendrée crée une condensation partielle de la phase gaz. Ce dispositif semble indispensable dans le cas des réactions utilisant ou générant des produits toxiques.

## Description

Ce ballon récepteur doit être de capacité supérieure à la capacité du réacteur. Il est généralement ouvert à l'atmosphère et dans ce cas, la phase gaz est émise dans l'environnement, en général en point haut.

Le ciel du « catch tank » peut être aussi connecté à un laveur (ou « scrubber ») qui va permettre une absorption plus ou moins complète de la phase gazeuse. L'analyse de risque identifiera des dispositifs qui permettront de piéger le solde des gaz, le cas échéant.

! Il convient de faire attention aux reprises d'effort qui doivent être dimensionnées pour contenir les forces provenant de l'écoulement brutal des fluides en cas d'emballement de réaction.

C'est pourquoi, il est conseillé, si cela est possible de positionner l'arrivée du collecteur d'évent tangente à celui-ci afin d'éviter des coups de pression et l'altération du « blow down ».

! L'efficacité du « blow down » peut être dépendante de sa température.

! Lorsque le « blow down » monte en température, le taux de condensation diminue.

! Les « blow down » sont des équipements susceptibles d'être sous pression en cas d'ouverture des événements, par conséquent ils doivent être fabriqués et gérés selon la réglementation des équipements sous pression.



Blow down dédié au brome  
(Photo A. Barbero)

## Les questions principales à poser

- Les réacteurs présentant un risque d'emballement sont-ils équipés de ces dispositifs ?
- Comment le dimensionnement des dispositifs de collecte a-t-il été effectué ?
- Ces dispositifs sont-ils gérés comme des équipements sous pression ?
- En cas de dispositif commun à plusieurs réacteurs et en cas de sollicitation commune, comment traite-t-on la situation dégradée ?
- Est-il clairement prévu de revenir à une situation normale après que le « catch tank » a été sollicité (ceci afin de ne pas conserver une situation dégradée) ?

# Gestion des utilités

Il n'est pas rare de rencontrer sur les unités récentes, une salle dédiée aux utilités ; on y retrouvera notamment les générateurs de vapeur, le groupe électrogène et le groupe froid. Le mode de fonctionnement des générateurs de vapeur (présence humaine permanente ou auto surveillance) doit faire l'objet d'une attention particulière.

Selon le mode choisi, la réglementation des appareils à pression fixe des prescriptions différentes. La notion d'équipe d'astreinte pour la gestion des utilités peut être rencontrée sur certains sites.

De même, l'ammoniac est régulièrement utilisé. Cette utilisation nécessite la présence de moyens de détection et de protection incendie ainsi que des détecteurs d'ammoniac.

Sur certains sites, les pompes de distribution des mono-fluides de refroidissement sont soit doublées, soit triplées. Elles fonctionnent en alternance avec un taux de fonctionnement quasi-identique.

Le principe est le même pour les échangeurs. Ceux-ci sont équipés de capteurs de température qui, en cas de variation au-delà d'un certain seuil, mettent en repli l'atelier.

## L'électricité

### La perte de l'électricité

La perte de l'électricité locale ou générale peut notamment être à l'origine de :

- ❑ L'arrêt des machines tournantes (pompe, compresseur, agitateur,...).
- ❑ La fermeture ou l'ouverture intempestive d'une électrovanne (position de repli).
- ❑ La perte de contrôle de l'unité (exemple : alimentation automate).
- ❑ La perte de la vision du fonctionnement de l'unité (alimentation des postes informatiques

et de surveillance),

- ❑ La perte des systèmes de sécurité nécessitant une alimentation électrique.

Les conséquences d'une telle défaillance peuvent varier, selon les cas, **des plus bénignes** (exemple : opération de chargement arrêtée par fermeture de vanne ou arrêt d'une pompe) **aux plus graves** (exemples : emballement thermique d'une réaction suite à l'arrêt de l'agitateur ou à l'arrêt de la pompe de circulation de l'eau de refroidissement du réacteur).

### Alimentation de secours

Pour des raisons de sécurité imposées par l'activité industrielle, la source principale d'une installation (distributeur public ou privé et/ou source autonome permanente) est souvent complétée par une ou plusieurs sources de secours.

Selon l'étendue des installations et les puissances à secourir, il peut y avoir plusieurs alimentations de secours, installées localement à proximité des récepteurs. Ces sources de secours peuvent être de plusieurs types :

- ❑ Plusieurs alimentations à partir du réseau public avec basculement d'une alimentation à une autre en cas de défaillance de la première.
- ❑ Des groupes électrogènes (fonctionnement à partir de combustibles tels que le fioul).
- ❑ Des onduleurs associés à des générateurs de courant continu (exemple : batteries).

L'énergie de secours n'est pas forcément égale à l'énergie consommée par l'installation industrielle en cours de fonctionnement normal. Une sélection des consommateurs du site à alimenter en secours doit être faite en fonction des exigences.

Cette source de secours sert à assurer la con-

tinuité des alimentations d'un certain nombre de moteurs vitaux, du contrôle-commande, des systèmes instrumentés de sécurité et, par extension, de l'éclairage de secours.

Sur certaines installations, l'alimentation électrique de secours peut intervenir en priorité sur les matériels suivants :

- ❑ Les pompes de circulation mono fluide.
- ❑ Les agitateurs.
- ❑ Les indicateurs et automatismes de sécurité.

En cas de dysfonctionnement partiel de la ou

des sources principales, il peut être mis en place des plans de délestage qui permettent à certaines installations de continuer de fonctionner en sécurité à régime (le plus souvent) réduit.

Pour pallier un éventuel dysfonctionnement interne du réseau de distribution ou des transformateurs, les mesures suivantes peuvent être prises :

- ❑ maillage du réseau,
- ❑ transformateurs de secours, avec basculement automatique ou manuel en cas de dysfonctionnement.



Redondance de moteurs de pompage d'un mono-fluide (Photo A. Barbero)

## Les questions principales à poser

- ❑ Des systèmes de secours ont-ils été mis en place pour pallier la perte potentielle d'électricité ?
- ❑ Quelle est la nature de ces systèmes de secours ? Sont-ils adaptés/fiables ? Sont-ils testés régulièrement ?
- ❑ Existe-il un démarrage séquentiel ? Si oui quel est l'ordre de démarrage ? Cet ordre est-il pertinent au vu des scénarios d'accidents identifiés ?
- ❑ Les installations concernées sont-elles totalement ou en partie secourues ? Existe-il une hiérarchisation des éléments secourus ? Si oui, cette hiérarchisation est-elle pertinente ?

# Chargement du réacteur

La mise en œuvre d'une synthèse chimique nécessite le chargement préalable des réactifs, solvant, catalyseurs, initiateurs, etc. dans le réacteur. Ce chargement peut se faire en début de synthèse (cas des procédés discontinus ou procédés « batch ») ou au fur et à mesure de la synthèse (cas des procédés semi continus ou « semi batch »). Les différentes phases de chargement d'un réacteur « batch » ou « semi-batch » sont des étapes clés des modes opératoires mis en œuvre dans la chimie fine.

Les produits chargés sont soit sous forme de poudre soit sous forme liquide.

Le mélange des constituants (liquides et/ou solides) se fait généralement directement dans le réacteur à l'aide du système d'agitation.

Il arrive souvent que les liquides et les solides mis en œuvre soient inflammables (combustibles) et que certains solides soient combustibles. Ces caractéristiques posent des problèmes de sécurité.

## La formation d'atmosphères explosives

### Généralités

Le chargement de poudres inflammables est l'une des opérations les plus dangereuses que l'on rencontre sur un poste de travail de chimie fine. Il est fréquent que les produits soient introduits manuellement par un opérateur qui les déverse à partir de sacs, par une trappe ou le trou d'homme du réacteur.

Dans certains cas, le réacteur contient déjà une phase liquide maintenue agitée en pied de cuve. M. Glor (2006) a recensé huit autres modes d'introduction de poudre les plus couramment utilisés dans l'industrie chimique.

Dans le cas d'une opération de chargement d'un réacteur de chimie fine, il y a donc possibilité de formation d'une atmosphère explosive :

- ❑ Si le solvant mis en œuvre a un point d'éclair inférieur à la température ambiante et si le réacteur est sous air. Son atmosphère constitue alors une atmosphère explosive.
- ❑ A proximité de la trappe ou du trou d'homme par lequel l'opérateur introduit une poudre inflammable.
- ❑ Dans le ciel du réacteur, une fois la poudre introduite.

Dans ce contexte, le réacteur et ses équipements connexes, sont soumis aux directives ATEX (Directives 94/9/EC et Directive 1999/92/EC, transposées en droit français). L'exploitant a donc pour obligation d'évaluer les risques ATEX sur son installation et :

- ❑ d'**éviter la formation** d'atmosphères explosives (à partir d'un gaz, d'un liquide ou d'une poudre inflammable),
- ❑ d'**éviter leur inflammation**,
- ❑ d'**atténuer les effets nuisibles** des explosions potentielles induites.

Ainsi le réacteur et le poste de chargement doivent faire l'objet d'un classement en zones :

- ❑ Si le réacteur n'est pas inerté, l'intérieur est une zone 0, et une zone 1 est présente à proximité de la trappe ou du trou d'homme,
- ❑ Si le réacteur est inerté, l'intérieur est une zone 2, mais une zone 1 reste présente à proximité de la trappe ou du trou d'homme.

### Les sources d'inflammation

Les sources d'inflammation peuvent être multiples :

- ❑ Phénomènes électrostatiques.
- ❑ Présence d'équipements électriques.
- ❑ Chargement via une canalisation avec frottement du produit sur paroi (plus particulièrement le cas de poudres résistives accumulant des charges au cours du transport).
- ❑ Risque d'échauffement (chargement mécanique, mauvaise position de l'agitateur...).
- ❑ Présence d'une flamme ou d'une étincelle (par exemple : opérations de maintenance à proximité du réacteur).
- ❑ Présence d'un point chaud...

! Concernant l'introduction des liquides, il est préférable de favoriser un chargement en source (généralement par le bas avec une élévation progressive du niveau dans le réacteur) plutôt qu'un chargement en pluie (par le haut) favorisant la formation de phénomènes électrostatiques dus à la division du liquide en gouttelettes (cas des liquides résistifs).

! La présence de l'opérateur à proximité de l'atmosphère explosive est souvent la cause des phénomènes électrostatiques, en particulier lorsque le sol n'est pas conducteur ou que l'opérateur n'est pas muni de chaussures et de vêtements de protection antistatiques.

### Les mesures de prévention

Afin d'éviter la formation d'atmosphère explosive, il est courant d'inertiser le ciel du réacteur, par exemple par un balayage d'azote. D'autre part, certains dispositifs d'introduction permettent d'éloigner l'opérateur de la zone ATEX. Il s'agit par exemple :

- d'un sas muni d'une vanne pilotée,
- d'une vis d'Archimède et d'une trémie,...

! Même si le réacteur est inerté, le retour d'expérience montre qu'à proximité de la trappe ou du trou d'homme, il y a toujours un risque que l'atmosphère explosive soit enflammée et que l'opérateur soit brûlé.

! Il n'existe pas de mesure totalement fiable de prévention de l'inflammation de l'atmosphère explosive présente à proximité de la trappe d'introduction. Il est donc fortement conseillé d'opter pour des modes d'introduction qui éloignent au maximum l'opérateur de la zone ATEX. Cela permet également de limiter les risques de phénomènes électrostatiques.

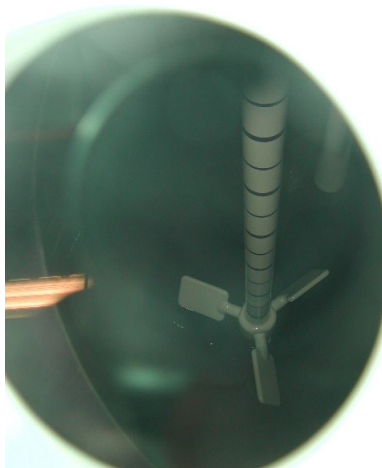
### L'ordre d'introduction des réactifs

Dans le cas de procédés semi-continus, le chargement du réacteur peut se faire au fur et à mesure de la synthèse. Selon la nature de la réaction, une erreur dans l'ordre d'introduction et/ou la quantité des réactifs, solvant et/ou catalyseurs peut déclencher des situations dangereuses et conduire dans certains cas à l'emballement thermique.

! Un des moyens pour contrôler le chargement du réacteur est de mesurer la masse de produit introduite au cours du temps. Mais l'utilisation de pesons reste rare sur les réacteurs de synthèse.

### Le rôle de l'agitation

Lors du chargement du réacteur, l'agitateur permet généralement d'homogénéiser le milieu réactionnel. Il peut arriver cependant, que pour certaines réactions, le déclenchement de l'agitation soit retardé. Une erreur dans le démarrage de l'agitateur peut conduire à des situations dangereuses et participer au déclenchement d'un emballement thermique. C'est pourquoi il est primordial de suivre avec précision les instructions du mode opératoire et placer une instrumentation de contrôle adaptée sur l'agitateur (cf. fiche sécurité instrumentale).



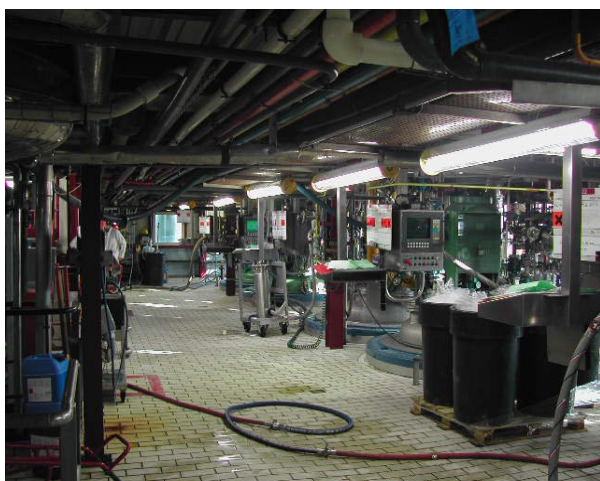
**Vue de l'intérieur d'un réacteur et agitateur**

(Photo A. Barbero)

## Les questions principales à poser

- Le protocole opératoire prévoit-il de vérifier que le trou d'homme est fermé avant d'effectuer toute autre opération ?
- Le protocole opératoire prévoit-il de vérifier que tous les réactifs de la synthèse sont en stock et en quantité suffisante avant de commencer leur chargement ?
- Le protocole opératoire prévoit-il une vidange ou un nettoyage entre deux recettes ? Si non pourquoi ?
- Pour certaines synthèses, un nettoyage plus poussé est-il nécessaire ?
- Un dispositif a-t-il été prévu pour contrôler le débit d'introduction et la nature des produits dans le réacteur ?
- Un dispositif a-t-il été prévu pour contrôler le bon fonctionnement de l'agitation (rotation de l'axe et/ou couple moteur, cf. fiche sécurité instrumentale) ?

# Flexibles



Une des spécificités de la chimie fine est l'adaptabilité des matériels pour la réalisation de nombreuses synthèses.

Dans cette optique, un certain nombre de matériels mobiles peut être utilisé pour assurer une souplesse dans la conduite de l'atelier.

L'utilisation de flexibles permet cette réactivité mais, pour rappel, l'accidentologie en fait une des causes majeures d'incidents ou d'accidents.

Notons que, si l'utilisation de flexibles dans le transport de matières dangereuses est bien réglementée, elle ne l'est pas actuellement dans le secteur de la chimie fine.

Pourtant, dans les ateliers certains flexibles dont le diamètre nominal et la pression sont importants peuvent être soumis à la réglementation des appareils à pression.

Il est possible d'être confronté sur certains sites à une gestion insuffisante et notamment :

- ❑ l'absence de contrôle visuel et/ou en pression,
- ❑ l'absence d'échéancier de remplacement,
- ❑ l'absence de test de conductivité ou encore des utilisations multi-produits sans forcément s'assurer de la compatibilité des produits entre eux.

Le suivi et la surveillance des flexibles sont des éléments importants de sécurité : c'est pourquoi il est important de mettre en place des échéanciers de contrôle.

! Une attention particulière doit aussi être portée aux autres modes d'approvisionnement : rampes de distribution, « clarinettes » ...



Flexibles dans des ateliers de production en chimie fine (Photos A. Barbero)

## Les questions principales à poser

- ❑ Quels types de tests sont effectués sur les flexibles ?
- ❑ Existe-t-il un plan de gestion définissant les périodicités de test, de remplacement, etc ?
- ❑ Les flexibles multi-produits font-ils l'objet d'un nettoyage ?
- ❑ Une réflexion pour remplacer certains flexibles par des canalisations fixes a-t-elle été menée ?
- ❑ Les flexibles sont-ils adaptés aux produits chargés ?
- ❑ Les précautions sont-elles prises pour s'assurer d'une utilisation appropriée des flexibles (identification claire, détrompeurs...) ?

# Prescriptions

## Guide de lecture des prescriptions pour les établissements du secteur de la chimie fine

Ce guide et le modèle de prescriptions qui l'accompagne sont le fruit de discussions entre des représentants de la profession, du Ministère en charge de l'environnement et de l'inspection des installations classées dans le cadre d'un groupe de travail national sectoriel.

Son objectif est d'établir une liste des dispositions organisationnelles et techniques qui constituent l'état de l'art dans le domaine de la chimie fine. Il est applicable mais non opposable aux établissements AS et aux établissements soumis à autorisation. Ce guide n'a pas vocation à être exhaustif.

### Définitions

- **Réactions dangereuses** : réactions susceptibles d'utiliser ou de produire des substances instables, explosives ou explosibles, de mettre en œuvre des réactions à cinétique rapide et/ou fortement exothermiques, de conduire à la production de quantités importantes de produits gazeux ou de vapeurs toxiques ou inflammables.
- **Procédé** : ensemble de réactions et d'opérations permettant d'aboutir à une substance ou une préparation caractérisée isolée.
- **Réaction** : transformation chimique.
- **Domaine de sécurité du procédé** : domaine en dehors duquel apparaissent des effets susceptibles de porter des atteintes significatives à la santé des personnes, à l'environnement et aux biens.
- **Pilote** : atelier servant à l'étude et à la définition des caractéristiques du procédé et du produit en vue de la conception et/ou du dimensionnement de l'unité de production (équipements, ateliers, salles de contrôle, stockages, installations de traitement...).

### Recommandations

L'une des difficultés de la chimie fine réside dans les fréquents changements de procédé et dans les possibles reconfigurations des installations. Ces activités sont donc très difficiles à encadrer d'un point de vue réglementaire.

Il est donc important de définir un cadre pour l'exploitation des installations, à l'intérieur duquel les modifications ne font pas l'objet d'une déclaration préalable au Préfet (cf. article 20 du décret 77-1133 du 21/09/77).

Le présent guide de recommandations n'aborde que l'aspect « risque » pour ce qui est des prescriptions. Cependant, pour le domaine des modifications, il est impossible de traiter les risques accidentels et chroniques séparément.

Pour définir le cadre des activités de chimie fine, il est important d'identifier précisément les opérations et familles de réactions réalisées dans chaque atelier ainsi que les quantités de produits susceptibles d'être présentes. L'étude de dangers doit donc être très claire sur ce point. Ces informations sont importantes d'une part pour évaluer le potentiel de danger présenté par chaque atelier, d'autre part pour évaluer l'impact d'une modification ultérieure. L'exploitant doit donc tenir à jour un état des stocks résumant, pour chaque atelier et chaque lieu de stockage les caractéristiques des produits et les quantités présentes. Ce document doit permettre de vérifier que les quantités de produits stockées sur le site sont conformes aux dispositions de l'arrêté préfectoral et que leur répartition dans les différents ateliers et lieux de stockage est conforme à ce qui a été étudié dans l'étude de dangers.

La fréquence de mise à jour de cet état des stocks est compatible avec les conditions d'exploitation (quotidien, hebdomadaire, à chaque poste...).

Dans le corps de l'arrêté préfectoral, il est ensuite intéressant, si c'est pertinent et possible, de définir atelier par atelier les familles de réaction réalisées si elles sont identifiables (phosgénation, nitration, éthoxylation, estérification...).

On peut se poser la question de la cohérence entre un arrêté qui fixe d'une part des prescriptions à

respecter en fonction des ateliers pour l'aspect risques accidentels et d'autre part des prescriptions à respecter pour l'aspect risques chroniques, globalement, pour l'ensemble de l'établissement. En tout état de cause, l'étude d'impact doit préciser les caractéristiques des rejets de chaque atelier afin de pouvoir les réglementer distinctement et par la suite identifier plus facilement l'impact des modifications éventuelles.

## Modifications des installations

L'article 20 du décret 77-1133 du 21/09/77 prévoit que « toute modification apportée par le demandeur à l'installation, à son mode d'utilisation ou à son voisinage et de nature à entraîner un changement notable des éléments du dossier de demande d'autorisation, doit être portée préalablement à sa réalisation à la connaissance du préfet avec tous les éléments d'appréciation. S'il estime, après avis de l'inspection des installations classées, que les modifications sont de nature à entraîner des dangers ou inconvénients mentionnés à l'article L.511-1 du code de l'environnement et à l'article 2 de la loi 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau, le préfet invite l'exploitant à déposer une nouvelle demande d'autorisation ».

Il est donc important de définir le dossier de référence, c'est-à-dire les dernières versions de l'étude d'impact et de l'étude de dangers reçues et instruites par l'inspection des installations classées. Afin d'éviter des modifications successives non notables qui, cumulées, entraînent un changement notable des installations, il est proposé de mentionner ce cas explicitement dans le dispositif de gestion des modifications.

Dans les cas énumérés ci-dessous, la modification devrait faire l'objet d'une information préalable du Préfet. Si ce n'est pas le cas, l'exploitant doit être en mesure d'explicitier les raisons qui l'ont conduit à ne pas informer le Préfet.

- ❑ Déplacement d'une partie significative de l'installation (stockage, atelier, équipement),
- ❑ Augmentation de capacité (de stockage ou de production) d'un atelier,
- ❑ Modification des familles de réactions réalisées dans un atelier,
- ❑ Pour les aspects chroniques : modification des modes de traitement, des points de rejet, de la destination des effluents.

Cette liste n'est pas exhaustive.

Pour apprécier si la modification envisagée est de nature à entraîner des dangers ou inconvénients mentionnés à l'article L.511-1 du code de l'environnement, il faut avoir une idée claire des dangers et inconvénients présentés par les installations avant la modification, d'où l'intérêt de réglementer atelier par atelier.

## Cas des ateliers pilotes.

- ❑ L'exploitant identifie dans le dossier de demande d'autorisation ou dans l'étude de dangers, les ateliers qui peuvent être utilisés en tant que pilotes.
- ❑ Quand les rejets proviennent d'ateliers qui fonctionnent en tant que pilotes, ils peuvent ne pas être caractérisés précisément. L'exploitant doit s'assurer de leur compatibilité avec les critères de rejet de l'établissement.
- ❑ Certaines des prescriptions du modèle ont été adaptées pour tenir compte des spécificités des ateliers pilotes.

Les prescriptions relatives aux articles sont précisées ci-dessous au niveau de chacun de ces articles.

## Utilisation du modèle de prescriptions

Le modèle de prescriptions joint ci-dessous constitue une base pour établir un arrêté préfectoral relatif à un établissement de chimie fine. Bien qu'il ait fait l'objet de discussions entre des représentants du Ministère en charge de l'environnement, de la profession et de l'inspection il n'est pas « opposable » aux exploitants. Il constitue un recueil de bonnes pratiques qui doit être adapté à chaque cas en fonction notamment de la taille des installations et de leur potentiel de dangers.

Le modèle de prescriptions distingue le cas des établissements AS et celui des établissements non AS, afin d'éviter les prescriptions qui feraient doublon avec les dispositions de l'arrêté du 10 mai 2000 modifié.



## Article 0

Pour l'application des dispositions de l'article 20 du décret 77-1133 du 21 septembre 1977 susvisé, le dossier de référence est l'étude de dangers transmise le (à préciser) et l'étude d'impact transmise le (à préciser).

# Dispositions organisationnelles pour les installations non AS (pour les AS ces dispositions sont imposées par l'AM du 10/05/00 relative au SGS)

## Article I.1

L'exploitant définit et met en œuvre des procédures pour permettre l'identification systématique des risques d'accident majeur susceptible de se produire en toute configuration d'exploitation des installations (marche normale et modes dégradés).

Ces procédures doivent permettre d'apprécier les probabilités d'occurrence et d'évaluer l'intensité des effets et la gravité des conséquences des accidents identifiés.

## Article I.2

L'exploitant définit et met en œuvre des procédures et des instructions pour permettre la maîtrise des procédés et l'exploitation des installations dans des conditions de sécurité optimales.

Les phases de mise à l'arrêt et de démarrage des installations, d'arrêt, de même que les opérations de maintenance et de nettoyage, même sous-traitées, font l'objet de telles procédures.

## Article I.3

L'exploitant définit et met en œuvre des procédures pour gérer les modifications apportées aux installations, aux procédés et à l'organisation, qui sont susceptibles d'avoir un impact sur la sécurité.

Ces procédures doivent notamment étudier la nécessité d'informer le Préfet préalablement à la réalisation des modifications, conformément aux dispositions de l'article 20 du décret 77-1133 du 21 septembre 1977.

En outre, l'exploitant tient à jour la liste des modifica-

tions réalisées dans l'établissement par rapport aux dossiers visés à l'article 0. L'exploitant doit être en mesure de justifier que le cumul des modifications réalisées n'a pas entraîné de modification notable des installations par rapport aux éléments contenus dans ces dossiers.

## Article I.4

Des dispositions sont prises pour s'assurer du respect permanent des procédures élaborées en application des articles I.1, I.2, I.3 et pour remédier aux éventuels cas de non-respect constatés.

## Article I.5

L'efficacité des procédures élaborées en application des articles I.1, I.2, I.3 et leur adéquation à la prévention des accidents est périodiquement évaluée.

## Article I.6 : formation

Les fonctions des personnels associés à la prévention des accidents majeurs, à tous les niveaux de l'organisation sont décrites.

Les besoins en matière de formation des personnels associés à la prévention des accidents majeurs sont identifiés. L'organisation de la formation ainsi que la définition et l'adéquation du contenu de cette formation sont explicitées.

Le personnel extérieur à l'établissement mais susceptible d'être impliqué dans la prévention et le traitement d'un accident majeur est identifié. Les modalités d'interface avec ce personnel sont explicitées.

# Dispositions organisationnelles pour tous les établissements

## Article II.1

L'exploitant établit un document résumant pour chaque atelier et pour chaque lieu de stockage, les caractéristiques et les quantités de produits présentes. Ce document doit permettre de :

- ☐ vérifier que les quantités de produits présentes respectent les quantités maximales susceptibles d'être présentes dans l'établissement déclarées en application de l'article 3 de l'arrêté du 10/05/2000 modifié
- ☐ vérifier que leur répartition est conforme aux dispositions de l'étude de dangers.

Ce document est tenu à la disposition de l'inspection des installations classées et des services de secours. Ce document est mis à jour à une fréquence définie en fonction des conditions d'exploitation (à chaque poste, quotidiennement, hebdomadairement...).

## Précisions sur l'Article II.1

Par «caractéristiques» des produits il faut entendre :

- ☐ rubrique ICPE (nécessaire pour vérifier que les quantités stockées sont bien inférieures aux quantités maximales autorisées par l'arrêté préfectoral d'autorisation),
- ☐ les phrases de risque des produits (pour que tous les dangers des produits soient bien pris en compte).

Selon le niveau de précision de l'étude de dangers, il pourra ne pas être possible de comparer les quantités stockées mentionnées dans l'état des stocks (probablement exprimées par type de produit) aux phénomènes dangereux identifiés dans l'étude de dangers (qui prennent souvent en compte un seul produit pénalisant).

Dans ce cas, il conviendra de demander des précisions lors de la révision des études de dangers. Le premier objectif est de savoir ce qui est présent dans les ateliers, pour ce qui est de la conformité aux situations prévues par l'étude de dangers, l'exploitant est le seul responsable, même si ce sujet intéresse fortement l'inspection des installations classées.

# Dispositions organisationnelles pour tous les établissements (suite)

## Article II.2

L'exploitant met en place un système d'approbation du procédé en matière de sécurité. Cette procédure doit permettre de recueillir les avis sur la succession des étapes du procédé et les mesures de sécurité techniques et organisationnelles qui ont été définies. Cette procédure doit prévoir des critères d'acceptation et de refus des procédés à mettre en œuvre dans l'établissement.

## Article II.3

L'exploitant doit mettre en place des procédures d'échange d'information concernant les transferts de procédés, notamment lors des changements d'échelle (du laboratoire au pilote et du pilote à la production industrielle) afin de s'assurer que le personnel, ou le cas échéant, le sous-traitant, dispose de toutes les informations nécessaires à la conduite du procédé en toute sécurité.

Cette procédure définit également les moyens techniques et organisationnels à mettre en place lors de ces phases.

## Article II.4 : formation

La formation théorique et pratique des opérateurs inclura une formation spécifique sur les phases de procédé particulièrement dangereuses et à la gestion des situations d'urgence.

Les opérateurs amenés à conduire les ateliers pilotes disposent d'une formation spécifique.

## Sécurité des procédés

L'exploitant établit la liste de tous les procédés mis en œuvre dans l'établissement.

Chacun d'eux fait l'objet d'un examen systématique sur la base d'un ensemble de critères permettant d'apprécier leurs dangers potentiels en regard des intérêts visés par l'article L511-1 du code de l'environnement. Les phénomènes dangereux associés à chaque couple procédé/installation sont évalués en termes de probabilité, d'intensité des effets, de cinétique et de gravité des conséquences.

L'exploitant dresse ensuite sous sa responsabilité la liste des procédés potentiellement dangereux pour lesquels il constitue un dossier de sécurité. Cette liste intégrera au minimum les procédés dont les effets sont susceptibles de sortir des limites de l'établissement. Ces listes sont tenues à la disposition de l'inspection des installations classées. Pour les procédés déjà mis en œuvre dans l'établissement, l'exploitant doit réaliser ces listes et les dossiers de sécurité correspondants sous (à préciser) mois.

## Article III.1 : Dossier sécurité

Chaque dossier sécurité comprendra au moins les éléments suivants :

### ▣ Caractéristiques physiques, chimiques et toxicologiques des produits mis en œuvre

- ▣ matières premières, produits intermédiaires isolables et produits fabriqués, y compris les impuretés connues lorsque c'est pertinent (contribution à l'instabilité de la masse réactionnelle, produits CMR, toxiques...), les quantités maximales mises en œuvre ;

## Précisions sur l'Article II.3

On doit y retrouver une procédure concernant les transferts de procédés, notamment les changements d'échelle qui définit :

- ▣ Quelles sont les informations qui sont échangées (au minimum caractéristiques du procédé, dossier de sécurité, consignes de fabrication)
- ▣ Quelles sont les modalités d'échange : réunion + transmission de documents. Dans l'idéal la transmission de documents est un élément traçable.
- ▣ Quelles sont les mesures organisationnelles et techniques :
  - ▣ **Organisationnelles** : personnel qualifié ou formé au préalable, personnel en plus grand nombre ou de qualification supérieure, des développeurs de l'étape précédente (labo ou pilote) en fonction de la criticité des phases d'un procédé (démarrage, conduite, arrêt), les moyens de maîtrise seront adaptés notamment la nuit et les week-ends.
  - ▣ **Techniques** : mise en place de capteurs supplémentaires, montée en puissance du procédé (par exemple, ajout plus progressif des réactifs dans les premières campagnes), présence de moyens de sécurité supplémentaires (poison de la réaction... ) et de moyens d'intervention supplémentaires.

Le profil de qualification correspondant à un niveau de connaissance est défini par l'exploitant.

Les opérateurs doivent être sensibilisés aux dangers liés à l'électricité statique.

L'exploitant établira une liste récapitulative des niveaux de formation et d'habilitation des opérateurs.

- ▣ potentiels de dangers, notamment : éléments de cinétique et thermodynamiques des réactions chimiques principales mises en œuvre avec estimation du potentiel énergétique maximal de la masse réactionnelle et identification des dangers de dégagement de produits toxiques ;
- ▣ connaissance des réactions secondaires dangereuses éventuelles (type d'impuretés, éléments de cinétique et de thermodynamique) ;
- ▣ incompatibilités entre les produits et matériaux utilisés dans le procédé ; Installations dans lesquelles

## Sécurité des procédés (suite)

les le procédé peut être réalisé, dangers présentés par les fluides utilisés, stockages associés,

- ❑ **Une analyse de risque permettant de délimiter les conditions opératoires sûres du procédé**, et d'identifier les causes éventuelles des dérives des différents paramètres de fonctionnement, complétées par l'examen de leurs conséquences et des mesures de maîtrise des risques qui en découlent ;
- ❑ **Modes opératoires**, consignes de démarrage, d'exploitation, d'arrêt et de nettoyage ; les habilitations requises pour intervenir sur le procédé.
- ❑ **Consignes de sécurité propres à l'atelier**. Celles-ci devront en particulier prévoir explicitement les mesures à prendre en cas de dérive du procédé par rapport aux conditions opératoires sûres.

La liste de tous les procédés mis en œuvre, l'ensemble des critères permettant d'apprécier leurs dangers ainsi que les dossiers sécurité seront tenus à la disposition de l'inspecteur des installations classées.

L'exploitant tient à la disposition de l'inspecteur des installations classées l'état d'avancement de ces dossiers.

L'exploitant définit le contenu du dossier de sécurité pour les procédés au stade pilote et le complète au fur et à mesure de l'établissement des connaissances sur les procédés étudiés.

### Article III.2 : Mises à jour et modifications

Le dossier de «sécurité» sera complété, si besoin révisé au fur et à mesure de l'apparition de connaissances nouvelles concernant l'un des éléments qui le compose.

Préalablement à sa réalisation, toute modification du procédé

## Dispositions techniques

### Article IV.1

L'exploitant identifie les éléments importants pour la sécurité dont le bon fonctionnement est nécessaire à la sécurité du procédé. Les caractéristiques de ces éléments importants pour la sécurité sont définies. L'exploitant établit un plan de maintenance adaptée des éléments importants pour la sécurité.

Les éléments importants pour la sécurité sont les paramètres, les équipements, les procédures opératoires, les instructions et les formations des personnels importants pour la sécurité, ceci dans toutes les phases d'exploitation des installations, y compris en situation dégradée.

### Article IV.2

Les dispositifs d'alarme et de mise en sécurité automatique des installations ne doivent pas pouvoir être mis hors service par du personnel non habilité.

### Précisions sur l'Article III.1

Dans le cas où l'établissement ne dispose pas de dossiers de sécurité, les listes peuvent être demandées dans un délai bref et les dossiers de sécurité constitués dans un délai plus long, en hiérarchisant les procédés en fonction de leur potentiel de danger.

L'ensemble des mesures de maîtrise des risques identifiées au terme de l'analyse de risques pourront utilement être représentées sur un arbre de défaillances pour faciliter l'application de la circulaire du 03.10.05 selon laquelle :

« Les phénomènes dangereux dont la classe de probabilité est E, au sens de l'arrêté du 29 septembre 2005 relatif à l'évaluation et à la prise en compte de la probabilité d'occurrence, de la cinétique et de la gravité des conséquences des accidents potentiels dans les études de dangers des installations classées soumises à autorisation, sont exclus du PPRT à la condition que :

- ❑ cette classe de probabilité repose sur une mesure de sécurité passive vis à vis de chaque scénario identifié ;
- ❑ ou cette classe de probabilité repose sur au moins deux mesures techniques de sécurité pour chaque scénario identifié, et qu'elle soit maintenue en cas de défaillance d'une mesure de sécurité technique ou organisationnelle, en place ou prescrite. »

ou aménagement des installations fera l'objet d'un examen et, si nécessaire, d'une mise à jour du dossier sécurité.

De plus, lorsque cette modification entre dans le cadre de l'article 20 du décret 77-133 du 21 septembre 1977, elle sera portée avant sa réalisation à la connaissance du Préfet.

Ces opérations doivent être tracées et des mesures compensatoires doivent être définies, notamment lorsque les barrières de sécurité hors service sont des éléments importants pour la sécurité.

### Article IV.3 : protection des installations contre les surpressions

L'usage du verre dans les organes susceptibles d'être exposés à des surpressions doit être limité aux seuls cas où le remplacement par un matériau de substitution est techniquement impossible.

Pour les installations existantes, l'exploitant établit un plan de remplacement de ces équipements en verre dès lors qu'ils ont été identifiés comme susceptibles de présenter un danger.

## Dispositions techniques (suite)

### Article IV.4

Les équipements de protection contre les surpressions (soupapes, disques de rupture, clapets...) sont équipés de dispositifs permettant d'avertir l'opérateur de leur ouverture lorsqu'ils sont susceptibles de conduire à une émission de gaz dangereux (toxiques, inflammables ou explosibles).

Les dangers de dispersion de gaz dangereux (toxiques, inflammables ou explosibles) lors de l'ouverture de ces dispositifs de protection contre les surpressions sont évalués et dimensionnés.

Si nécessaire, les rejets sont canalisés et reliés à des dispositifs de traitement adaptés.

### Article IV.5 : agitation

Lorsque la création de zones mortes dans la masse réactionnelle est susceptible d'aggraver les dangers l'exploitant met en place un dispositif de surveillance de l'agitation (efficacité de l'agitation et arrêt).

Ce dispositif de surveillance doit notamment avertir le personnel en cas d'interruption de l'agitation.

## Dispositions relatives à l'exploitation des installations

### Article V.1 : campagnes réalisées moins d'une fois par an

L'exploitant définit et met en oeuvre une procédure pour gérer les campagnes de production réalisées moins d'une fois par an. Cette procédure doit permettre de garantir que l'atelier est toujours adapté, que les formations des personnes chargées de conduire le procédé sont toujours valides, que les informations contenues dans le dossier de sécurité sont toujours valables, que les consignes de fabrication et de sécurité existent et sont toujours pertinentes.

### Article V.2 : choix des sous-traitants

Sans préjudice des dispositions du code du travail ou des conventions collectives s'appliquant à l'établissement, l'exploitant met en place un dispositif de sélection et d'habilitation des entreprises extérieures. Ce dispositif définit les critères et les modalités de sélection et d'habilitation de ces entreprises. Ces critères et modalités peuvent être proportionnés aux dangers présentés par les tâches accomplies par ces entreprises extérieures.

### Précisions sur l'Article V.1

An = 12 mois glissants

### Article V.3 : travaux

L'exploitant met en place un système de contrôle et de réception après travaux. Ce système a pour objectif de s'assurer que les travaux réalisés sont conformes au cahier des charges et que les installations, après travaux, ont un niveau de sécurité conforme à ce qui était attendu.

Sans préjudice des autres réglementations, des dispositions sont mises en oeuvre pour gérer les phases de travaux (plan de prévention...).

Lorsque les travaux portent sur des éléments importants pour la sécurité, l'exploitant met en place des mesures compensatoires afin de s'assurer du maintien en sécurité des installations.

## Phases de production

### Article VI.1 : consignes de fabrication

Les consignes de fabrication doivent inclure des dispositions permettant de contrôler le bon achèvement des phases du procédé dont la non réalisation ou une réalisation partielle serait susceptible d'engendrer des dangers dans les phases ultérieures.

Des dispositions sont mises en oeuvre pour que les réacteurs chargés et placés en attente soient signalés et fassent l'objet d'une surveillance adéquate. Les paramètres à surveiller seront précisés en fonction des caractéristiques de la charge.

# Bibliographie

Barbero.A, « Etat de l'art des pratiques dans des unités récentes de la chimie fine », Thèse professionnelle du Mastère Sécurité Industrielle et Environnement, Mines d'Alès, septembre 2006.

## Accidentologie et retour d'expérience

Bickerton, J., « Safety in procedures », Loss Prevention Bulletin, N° 157, 21-23, 2001.

Crabb, C., « Learning from Bhopal », Chemical Engineering Progress, Vol. 100, N° 12, 6-8, 2004.

Gustin, J.L., « Leçons des accidents majeurs dans l'industrie chimique », Techniques de l'Ingénieur, Dossier SE1050, 2002.

Gustin, J.L., « How the study of accident cases histories can prevent runaway reaction accidents from recurring », Trans IChemE, Vol. 80, Part. B, 16-24, 2002.

Kletz, T.A., « What went wrong? », ed. Butterworth and Heinemann, Fourth edition, Huston, 1999.

Kletz, T.A., « Learning from accidents », ed. Butterworth, Third edition, Oxford, 2001.

Kletz, T.A., « Accident investigation: keep asking why? », Journal of Hazardous Materials, 130, 69-75, 2006.

Lees, F.P., « Loss prevention in the process industries », ed. Butterworth and Heinemann Second edition, Vol. 1, Oxford, 2001.

Lim, S., J.C.Lecoze et N.Dechy, « Intégration des aspects organisationnels dans le retour d'expérience », Document d'étude INERIS, septembre 2002.

Margossian, N., « Risques et accidents industriels majeurs », ed. Dunod, Paris, 2006.

UIC (Union des Industries Chimiques) et Ministère de l'Environnement, « Retour d'expériences chimie fine - Recommandations communes », DT39, mai 1996.

## Phénomènes dangereux incontournables

Bernuchon, E., « Méthodes pour l'évaluation et la prévention des risques accidentels (DRA-006),  $\Omega$ -2, Feu de nappe », INERIS, octobre 2002.

Bonnet, P. et J.C.Couillet, « Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs (DRA-35),  $\Omega$ -19, Détermination des grandeurs caractéristiques du terme source nécessaire à l'utilisation d'un modèle de dispersion atmosphérique des rejets accidentels », INERIS, octobre 2006.

Couillet, J.C., « Méthodes pour l'évaluation et la prévention des risques accidentels (DRA-006),  $\Omega$ -12, Dispersion atmosphérique (mécanismes et outils de calcul) », INERIS, décembre 2002.

Heudier, L., « Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs (DRA-35),  $\Omega$ -15, Les éclatements de réservoirs : phénoménologie et modélisation des effets », INERIS, octobre 2004.

## Risque chimique réactionnel

Barton, J.A. and P.F.Nolan, « Incidents in the chemical industry due to thermal runaway chemical reactions », In A.Benuzzi and J.M.Zaldivar, editors, « Safety of chemical batch reactors and storage tanks », Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1991.

Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazard, ed. Butterwoth, 1990.

Chahine, G., « L'explosion thermique : approche théorique et expérimentale », Note documentaire de l'INRS (ND 1570), 1986.

Demissy, M., D.Carson et B. Debray, « Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs (DRA-35),  $\Omega$ -17, La sécurité des procédés chimiques », INERIS, avril 2005.

Frurip, D.J., « Chetah program in chemical process hazard evaluation », Plant Operation Progress, 11(4), 224-228, 1992.

# Bibliographie (suite)

- Giovannini, B., « Etude bibliographique relative au développement de réactions chimiques non contrôlées dans l'industrie », Document d'étude INERIS, juin 2000.
- Giovannini, B., « Guide méthodologique d'évaluation des dangers liés à la mise en œuvre de réactions chimiques », Document d'étude INERIS, juin 2001.
- Gygax, R., « Chemical reaction engineering for safety », *Chemical Engineering Science*, 43, 1759-1771, 1988.
- Gygax, R., Publications de la Commission des experts pour la sécurité dans l'industrie chimique en Suisse, cahier N° 8, 2ème édition, 1989, INRS, Cahiers de notes documentaires n° 144 et 145 (1991), 371-405 et 637-661.
- Gygax, R., J.Riethmann et F.Stoessel « Sécurité thermiques des procédés chimiques : données, critères de jugement, mesures », Note documentaire de l'INRS (ND 1837), 1991.
- Gygax, R., « Thermal process safety, data assessment criteria measures », ESCIS-Serie Booklet, 8, 1993.
- Grewer, T., « Thermal hazards of chemical reactions », ed. Elsevier, Amsterdam, 1994.
- Grewer, T., D.J.Frurip et B.K.Harison, « Prediction of thermal hazards of chemical reactions », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 12, 391-398, 1999.
- Laurent, A., « Sécurité des Procédés Chimiques : Connaissances de base et méthodes d'analyse de risques », Editions Tec & Doc, mai 2003.
- Leleu, J., « Réactions chimiques dangereuses », ed. INRS, ED 697, 2003.
- Leung, J.C. et H.K.Fauske, « Runaway system characterization and vent sizing based on DIERS methodology », *Plant Operations Progress*, Vol. 6, N°2, 77-83, 1987.
- Martel, B., « Guide d'analyse du risque chimique », ed. Dunod, 1997.
- Seaton, W.H., Freedman and D.N.Treweek, « Chetah - the ASTM chemical thermodynamics and energy hazard evaluation programm », ASTM, (DS 51), 1974.
- Stoessel, F., « What is your thermal risk? », *Chemical Engineering Progress*, 68-75, Octobre 1993.
- Stoessel, F., « Application of reaction calorimetry in chemical engineering », *Journal of Thermal Analysis*, 49, 1677-1688, 1997.
- Stoessel, F., « Thermal safety of chemical processes », ed. Wiley-VCH Verlag, 2008.
- UIC (Union des Industrie Chimique), « Sécurité des procédés. La prévention des emballements de réaction », Les cahiers de sécurité, Cahier n°12, Paris, 1992.
- Vince, A.S., « Etat de l'art des méthodes expérimentales de l'analyse de risque d'emballage thermique », Document d'étude INERIS, juin 2000.

## Mesures techniques de maîtrise du risque chimique

- Ayrault, N., « Evaluation des dispositifs de prévention et de protection utilisés pour réduire les risques d'accidents majeurs (DRA-35),  $\Omega$ -10, Evaluation des barrières techniques de sécurité », INERIS, février 2005.
- Ayrault, N., S.Bouchet et C.Bonnet, « Guide principal relatif à l'évaluation des barrières techniques de sécurité pour l'inspection des installations classées », Document d'étude INERIS, 2005.
- Chaineaux, J. et A.Janès, « Réglementation ATEX - Evaluation analytique des risques », *Techniques de l'Ingénieur*, Dossier SE3250, 2004.
- Glor, M., « Transfer of powders into flammable solvents overview of explosion hazards and preventive measures », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 19, 656-663, 2006.
- Gustin, J.L., « Calcul d'événements : méthode du DIERS - Systèmes à forte pression de vapeur », *Techniques de l'Ingénieur*, Dossier SE5041, 2002.
- Site internet BADORIS : <http://www.ineris.fr/badoris>

Coordination de la rédaction du recueil : Wassila BENAÏSSA, INERIS - Direction des risques accidentels  
Parc Alata, BP2, 60550 VERNEUIL EN HALATTE  
[www.ineris.fr](http://www.ineris.fr)

Mise en forme pédagogique, conception graphique et mise en page :  
Olivier PERON, INERIS formation, Parc Alata, BP2, 60550 VERNEUIL EN HALATTE



**Ministère de l'Écologie, du Développement durable,  
des Transports et du Logement  
Grande Arche - Paroi Nord  
92055 La Défense Cedex**

**[www.developpement-durable.gouv.fr](http://www.developpement-durable.gouv.fr)**