



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

**Création d'un pôle de compétences sur  
l'évaluation de la sécurité des procédés  
chimiques (DRA-005)**



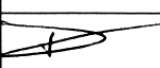
**RAPPORT INTERMEDIAIRE D'OPERATION  
Guide méthodologique d'évaluation des  
dangers liés à la mise en œuvre de réactions  
chimiques**

*B. GIOVANNINI*

Juin 2001

# Guide méthodologique d'évaluation des dangers liés à la mise en œuvre de réactions chimiques

Ce document comporte 34 pages hors couverture

	Nom	Qualité	Date	Visa
Rédacteur	Bruno GIOVANNINI	Ingénieur à la Direction des Risques Accidentels	27/06/01	
Vérificateur	Didier GASTON	Directeur adjoint des Risques Accidentels	22/01/01	
Approbateur	Didier GASTON	Directeur adjoint des Risques Accidentels	22/01/01	

## **PREAMBULE**

Le présent document a été établi :

- Au vu des données scientifiques et techniques disponibles ayant fait l'objet d'une publication reconnue ou d'un consensus entre experts,
- Au vu du cadre légal, réglementaire ou normatif applicable.

Il s'agit de données et informations en vigueur à la date de l'édition du document en juin 2001.

Le présent document comprend des propositions ou des recommandations. Il n'a en aucun cas pour objectif de se substituer au pouvoir de décision du ou des gestionnaire(s) du risque ou d'être partie prenante.

## ANALYSE

De nombreux accidents industriels ont été provoqués par des réactions chimiques dont la mise en œuvre n'a pas été maîtrisée (emballement thermique, réactions secondaires non désirées...) [1]. Les conséquences de tels accidents sont souvent importantes dans la mesure où une réaction chimique non désirée ou non contrôlée est susceptible, suivant les réactifs mis en œuvre, de donner matière à la fois à une explosion et à l'émission de produits toxiques ou inflammables dans l'environnement.

Une recherche bibliographique [1] relative au développement de réactions non contrôlées dans l'industrie a notamment mis en évidence que, parmi les causes identifiées d'accidents :

- 25 % sont liées à une mauvaise connaissance de la chimie et des paramètres de sécurité du procédé,
- 75 % sont imputables à un défaut de conception ou de fonctionnement des installations (pannes, déviation des paramètres opératoires, erreur opératoire...),

L'évaluation de la sécurité des réactions chimiques dans l'industrie repose donc sur l'identification des dangers inhérents à ces réactions :

- dans les conditions prévues de mise en œuvre du procédé,
- dans le cas de dérives des paramètres opératoires du procédé.

Ce guide a pour objet de définir une méthodologie d'analyse des dangers inhérents **exclusivement** à la mise en œuvre de réactions chimiques.

**Cette méthodologie doit bien entendu s'insérer dans le cadre d'une démarche globale d'analyse de risques qui doit prendre en compte d'autres phénomènes dangereux susceptibles d'affecter des installations chimiques et qui ne sont pas abordés dans le présent rapport (explosions de poussières, de vapeurs, fuites,...).**

## TABLE DES MATIERES

<b>PREAMBULE</b>	<b>2</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>5</b>
<b>1. EVALUATION DES DANGERS LIES A LA MISE EN OEUVRE DE REACTIONS DANS LES CONDITIONS PREVUES DU PROCEDE</b>	<b>6</b>
<b>1.1 Analyse préliminaire des dangers liées aux substances mises en œuvre</b>	<b>7</b>
1.1.1 Données de sécurité des substances mises en œuvre	7
1.1.2 Stabilité et réactivité des substances mises en œuvre	9
<b>1.2 Analyse préliminaire des dangers liés aux réactions mises en œuvre</b>	<b>12</b>
1.2.1 Evaluation de la quantité de chaleur et de la puissance thermique susceptibles d'être produites par le système réactionnel	12
1.2.2 Evaluation de la quantité de gaz susceptibles d'être produits par le système réactionnel	13
<b>1.3 Evaluation du risque de perte de contrôle d'une réaction chimique</b>	<b>14</b>
1.3.1 Accidentologie	14
1.3.2 Evaluation de la gravité de la perte de contrôle d'une réaction chimique	15
1.3.3 Evaluation de la probabilité d'occurrence de la perte de contrôle de la réaction prévue	17
1.3.4 Evaluation de la criticité de la mise en œuvre industrielle de réactions chimiques	18
<b>1.4 Conclusion sur l'évaluation de la sécurité d'une réaction chimique dans les conditions prévues du procédé</b>	<b>20</b>
<b>2. EVALUATION DES DANGERS DE DERIVES DE REACTIONS CHIMIQUES</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Processus d'analyse de la sécurité de la mise en œuvre de réactions chimiques dans le cadre d'un procédé industriel</b>	<b>22</b>
<b>2.2 Identification des déviations d'un procédé chimique et évaluation de leurs effets quant à la maîtrise des réactions chimiques mises en œuvre</b>	<b>24</b>
2.2.1 Effets dus à des dérives des paramètres chimiques du procédé	25
2.2.2 Effets dus à un dysfonctionnement des installations	26
<b>2.3 Conclusion sur l'évaluation des risques de dérives d'un procédé chimique</b>	<b>30</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>31</b>
<b>INDEX - GLOSSAIRE</b>	<b>32</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>34</b>

## INTRODUCTION

De nombreux accidents industriels ont été provoqués par des réactions chimiques dont la mise en œuvre n'a pas été maîtrisée (emballement thermique, réactions secondaires non désirées...) [1]. Les conséquences de tels accidents sont souvent importantes dans la mesure où une réaction chimique non désirée ou non contrôlée est susceptible, suivant les réactifs mis en œuvre, de donner matière à la fois à une explosion et à l'émission de produits toxiques ou inflammables dans l'environnement.

Une recherche bibliographique [1] relative au développement de réactions non contrôlées dans l'industrie a notamment mis en évidence que, parmi les causes identifiées d'accidents :

- 25 % sont liées à une mauvaise connaissance de la chimie et des paramètres de sécurité du procédé,
- 75 % sont imputables à un défaut de conception ou de fonctionnement des installations (pannes, déviation des paramètres opératoires, erreur opératoire...),

L'évaluation de la sécurité des réactions chimiques dans l'industrie repose donc sur l'identification des dangers inhérents à ces réactions :

- dans les conditions prévues de mise en œuvre du procédé,
- dans le cas de dérives des paramètres opératoires du procédé.

# 1. EVALUATION DES DANGERS LIES A LA MISE EN OEUVRE DE REACTIONS DANS LES CONDITIONS PREVUES DU PROCEDURE

L'analyse des dangers dans les conditions normales du procédé est à réaliser selon un processus du type de celui de la Figure 1 ci-dessous :

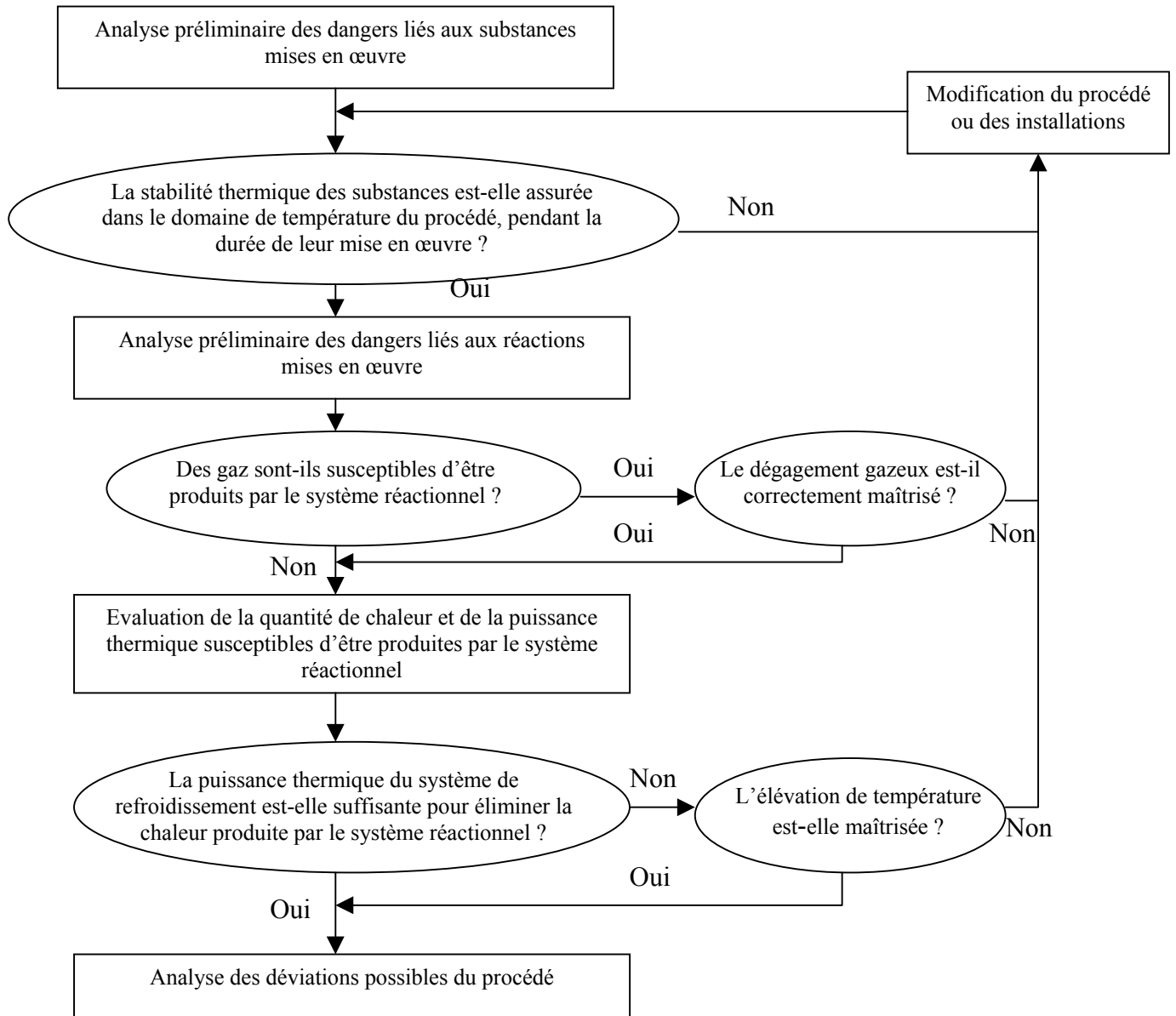


Figure 1 : Processus d'évaluation de la sécurité de réactions chimiques dans les conditions normales du procédé

## 1.1 Analyse préliminaire des dangers liées aux substances mises en œuvre

Préalablement à une analyse poussée des dangers liés à la mise en œuvre des réactions chimiques, il convient de s'intéresser aux caractéristiques des produits et mélanges constituant le système réactionnel.

Il s'agit :

- d'une part, d'avoir accès à un certain nombre de données de sécurité caractéristiques des substances mises en jeu par la synthèse chimique étudiée,
- d'autre part, de s'assurer que la stabilité thermique des substances constituant le système réactionnel étudié est assurée dans le domaine de température du procédé et pendant toute la durée de mise en œuvre de ce dernier.

### 1.1.1 Données de sécurité des substances mises en œuvre

Afin de pouvoir évaluer les dangers inhérents à la mise en œuvre d'un produit chimique, il est indispensable, préalablement à toute étude poussée, de pouvoir disposer d'un certain nombre de paramètres de sécurité caractéristiques de la substance étudiée.

#### 1.1.1.1 Tensions de vapeur

La tension de vapeur d'un produit qui se trouve à l'état liquide est la pression exercée par sa phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique. Il s'agit d'une caractéristique du produit **à une température donnée**.

La connaissance de la loi de tension de vapeur en fonction de la température de chacun des produits mis en œuvre dans le cadre du procédé chimique étudié est fondamentale.

Elle permet en effet :

- d'estimer la concentration à l'équilibre de la vapeur d'un liquide dans un ciel gazeux. Cette concentration permet par exemple de vérifier si le ciel gazeux d'un réacteur présente un risque d'inflammation (par comparaison avec des limites d'inflammabilité) ou d'intoxication (par comparaison avec des seuils d'exposition).
- d'estimer la montée en pression en fonction de la température au sein d'une enceinte contenant un système réactionnel ne produisant pas de gaz incondensables.

#### 1.1.1.2 Limites d'explosibilité

Les mélanges vapeurs inflammables/air ne sont explosibles que lorsque la concentration des vapeurs est comprise entre deux valeurs limites : la limite inférieure d'explosibilité (LIE) et la limite supérieure d'explosibilité (LSE).

Ces données doivent être connues pour chacun des produits susceptibles d'être mis en œuvre dans le cadre du procédé étudié.



### 1.1.1.3 Points éclairs

Le point éclair est la température minimale à laquelle un liquide inflammable forme des vapeurs qui, en présence d'air, peuvent être enflammées dans les conditions normales de température et de pression.

Ce paramètre constitue le principal critère permettant d'évaluer le risque d'inflammation d'un produit chimique.

Il est donc essentiel de connaître le point éclair des liquides inflammables mis en œuvre dans le cadre d'un procédé chimique, notamment pour ce qui concerne les solvants utilisés.

### 1.1.1.4 Température d'auto inflammation

La température d'auto inflammation d'un produit est la température minimale susceptible de déclencher spontanément des réactions d'oxydation dont la cinétique est suffisamment rapide pour donner matière à une inflammation.

### 1.1.1.5 Seuils de toxicité

Dans le cadre de l'évaluation de la sécurité des réactions chimiques, il convient de s'intéresser à la toxicité aiguë des produits chimiques mis en œuvre ou susceptibles de se former dans le cadre du procédé étudié. La toxicité aiguë, par opposition à la toxicité chronique, fait référence à une exposition à forte dose pendant un temps très court, caractéristique d'une situation accidentelle.

Lorsqu'une personne respire une atmosphère polluée par un produit toxique, les effets auxquels on s'intéresse habituellement sont définis comme étant l'apparition (à faible probabilité) de la létalité, des malaises, de la toux...

Ces effets sont directement fonction de la concentration C et du temps t pendant lequel le sujet est exposé à cette concentration. Les effets varient bien évidemment selon que la personne est un enfant ou un vieillard, ainsi qu'en fonction de son état de santé ou de ses facultés d'accoutumance.

Ainsi, les courbes dans un plan (C,t) correspondant à un effet donné sont-elles établies pour une population représentative de l'ensemble des situations susceptibles de se produire.

Dans le plan  $\text{Log}(C)$ ,  $\text{Log}(t)$ , ces courbes sont assimilables à des droites et donc, à effet E constant, concentrations et temps se trouvent pratiquement liés par une relation  $C^n \cdot t = E$ . Sur ces courbes, les coordonnées d'un point (C,t) représentent l'échelon de concentration C et le temps d'application t de cet échelon nécessaire pour que l'effet E se produise. Cet effet se produira dès que  $C^n \cdot t \geq E$ .

En pratique, lors d'un accident, un observateur n'est jamais soumis à un échelon de concentration constant au cours du temps, et il y a donc lieu d'intégrer les apports de chacun des pas de temps pendant lesquels la concentration est supposée constante en calculant :

$$I = \int C(t)^n \cdot dt$$

L'effet se produira si  $I \geq E$ .

1.1.2 Stabilité et réactivité des substances mises en œuvre

1.1.2.1 Généralités

L'instabilité thermique des produits chimiques est dans la plupart des cas induite par la présence de certains groupements fonctionnels au sein des molécules mises en œuvres.

Le Tableau 1 ci-dessous fournit une liste des principaux groupements fonctionnels instables.

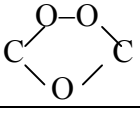
Formule développée	Nom-
-NO <sub>x</sub>	Dérivés nitrés
-O NO <sub>x</sub>	Esters nitriques
NX ; -NX <sub>2</sub> ; -NX <sub>3</sub>	Amines halogénées (X : halogène)
-N≡N <sup>+</sup>	Sels de diazonium
-N=N- ; -N=N=N	Dérivés azoïques, azides
-O-O-	Peroxydes
-HN-NH-	Hydrazines
	Ozonides
-C≡C-	Dérivés acétyléniques
-OCIO <sub>2</sub> ; OClO <sub>3</sub>	Chlorates, perchlorates
-C≡N ; -OCN	Cyanures ; fulminates

Tableau 1 : Principaux groupements fonctionnels instables

La décomposition thermique de molécules contenant un ou plusieurs des groupements listés dans le Tableau 1 est susceptible de libérer des énergies considérables.

Par ailleurs, les groupements tels que ceux listés dans le Tableau 2 suivant peuvent être à l'origine de polymérisations violentes.

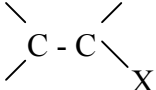
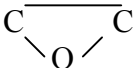
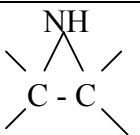
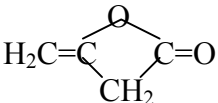
Formule développée	Nom-
	Oléfines substitués (X : -F ; -Cl ; -CN ; -COOR ; -CH=CHR ; -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
	Epoxydes
	Aziridines
	Dicytènes

Tableau 2 : Composés susceptibles de subir une polymérisation violente

Enfin, on rappelle qu'un certain nombre d'agents oxydants ou réducteurs forts sont susceptibles de réagir violemment avec respectivement des matières réductibles ou oxydables. Une liste de ces agents est fournie dans le Tableau 3 suivant.

Agents oxydants	Agents réducteurs
HClO <sub>4</sub> ; perchlorates	Métaux (sodium,...)
HNO <sub>3</sub> ; nitrates	Composés organométalliques
CrO <sub>3</sub> ; chromates	Hydrures (LiAlH <sub>4</sub> ; NaBH <sub>4</sub> ; ...)
KMnO <sub>4</sub>	Silanes
Chlorates	Hydrogène
Nitrites	
Eau oxygénée	
Peroxydes	
Oxygène et ozone	
Chlore	
SO <sub>3</sub> ; oléum	

Tableau 3 : Agents oxydants et réducteurs susceptibles de donner matière à des réactions violentes

L'examen des formules chimiques des substances mises en œuvre par un procédé permet d'obtenir une première indication sur la stabilité des systèmes réactionnels.

Il existe des méthodes d'estimation quantitative des risques liés à l'instabilité des substances chimiques, basées sur des approches purement thermodynamiques. L'une des plus répandues est celle développée dans le cadre du programme CHETAH [2]. Ces méthodes ne peuvent être utilisées que si la composition des produits mis en œuvre est parfaitement connue. Par ailleurs, elles se prêtent mal à l'évaluation des dangers liés aux réactions très rapides et fortement exothermiques.

Une étude expérimentale de la stabilité thermique des substances chimiques mises en œuvre est donc nécessaire préalablement à toute évaluation de risques approfondie.

#### 1.1.2.2 Stabilité thermique des produits mis en œuvre

D'après la Figure 1, la première question qu'il convient de se poser dans le cadre d'une analyse préliminaire des dangers est : « La stabilité thermique des substances constituant le système réactionnel étudié est-elle assurée dans le domaine de température du procédé et pendant toute la durée de mise en œuvre de ce dernier ? ».

La stabilité thermique d'un produit peut être étudiée au moyen de méthodes de screening, du type DSC [3].

L'exploitation d'un thermogramme obtenu par DSC en progression de température [3] permet notamment d'obtenir des informations relativement à :

- la température, **Tonset**, pour laquelle un début de décomposition exothermique du produit ou du mélange testé est détecté,
- le domaine de température où est observée l'exothermie,
- la quantité de chaleur libérée par la décomposition exothermique,

- la nature de la cinétique du phénomène de décomposition observé (réaction suivant une loi d'Arrhenius, phénomène auto catalytique, polymérisation radicalaire....).

On notera ici que la température pour laquelle un début de décomposition exothermique est détecté, Tonset, mesurée au moyen de méthodes expérimentales de calorimétrie différentielle, n'est pas une caractéristique intrinsèque des produits testés dans la mesure où :

- les températures déterminées au moyen de techniques calorimétriques [3] dépendent fortement des conditions expérimentales, en particulier de la vitesse de balayage en température, de la sensibilité de l'appareil et de la masse de l'échantillon testé,
- une réaction de décomposition sera, suivant la loi d'Arrhenius, plus lente à basse température et plus rapide à haute température.

Dans ces conditions, la connaissance du paramètre Tonset permettra de comparer la stabilité thermique relative de produits testés dans les mêmes conditions expérimentales mais **ne devra pas constituer à elle seule un élément de définition d'une température « sûre » pour la mise en œuvre industrielle de réactions chimiques.**

C'est ainsi qu'afin d'évaluer le risque de décomposition thermique des substances mises en œuvre, il convient de s'intéresser à la cinétique de ce phénomène. Il est possible d'évaluer la probabilité d'occurrence d'une réaction de décomposition en utilisant le concept, basé sur des critères cinétiques, de Time to Maximum Rate dans des conditions adiabatiques (**TMRad**) [3], représentant le temps d'induction d'une explosion thermique, pour un produit maintenu à une température donnée.

Pour des réactions d'ordre zéro, ou pour des réactions rapides et très exothermiques, on rappelle que le TMRad peut être estimé par la formule suivante :

$$\text{TMRad} = \frac{C_p \cdot R \cdot T_o^2}{q_o \cdot E_a} \quad [\text{s}]$$

avec :

$C_p$  : capacité calorifique du produit ou du mélange [J/kg/K]

$R$  : constante des gaz parfaits [=8,31431 J/mol/K]

$T_o$  : température de début d'emballement [K]

$q_o$  : puissance thermique à la température  $T_o$  [W/kg]

$E_a$  : énergie d'activation [J/mol]

Les paramètres cinétiques nécessaires au calcul du TMRad peuvent être obtenus en menant, par exemple, une série d'expériences de DSC en mode isotherme, à différentes températures.

En pratique, il est d'usage [4] de définir une température limite maximale,  $T_{\text{exo}}$ , pour laquelle la stabilité thermique du milieu réactionnel est assurée dans les conditions opératoires du procédé.

Selon les auteurs, cette température peut être estimée :

- 1) soit en minorant de 100°C la température, Tonset, pour laquelle un début de décomposition exothermique est détecté en calorimétrie différentielle. On a alors :

$$T_{\text{exo}} = T_{\text{onset}} - 100^\circ\text{C}$$

- 2) soit en minorant de 10°C la température, notée  $T_{(\text{TMRad}=24\text{h})}$ , à laquelle le TMRad est supérieur à 24 heures. On a alors :

$$T_{\text{exo}} = T_{(\text{TMRad}=24\text{h})} - 10^\circ\text{C}$$

Si la stabilité thermique du milieu réactionnel est assurée dans les conditions opératoires du procédé (domaine de température, durée de mise en œuvre), l'étape suivante consiste à étudier les réactions mises en œuvre, aussi bien sur le plan des effets thermiques que des dégagements gazeux à attendre.

## 1.2 Analyse préliminaire des dangers liés aux réactions mises en œuvre

La sécurité des réactions chimiques dans les conditions prévues du procédé repose sur la maîtrise :

- de la chaleur produite par le système réactionnel. Le paragraphe 1.2.1 suivant est dévolu à l'évaluation des dangers d'origine thermique du procédé.
- des dégagements gazeux issus du milieu réactionnel. Le paragraphe 1.2.2 suivant traite de l'évaluation des dangers liés à la production de gaz au sein du milieu réactionnel.

### 1.2.1 Evaluation de la quantité de chaleur et de la puissance thermique susceptibles d'être produites par le système réactionnel

Afin d'identifier les dangers potentiels d'un procédé dus à l'exothermicité d'une réaction chimique (principale ou secondaire), il est nécessaire, en complément des données dont il a été question au paragraphe 1.1, d'avoir accès à un certain nombre de paramètres physico-chimiques caractéristiques :

- d'une part, du système réactionnel mis en jeu par la synthèse chimique,
- d'autre part, des équipements au sein desquels est mis en œuvre le procédé.

D'après la Figure 1, la question qu'il convient de se poser dans le cadre d'une analyse préliminaire des dangers est : « La puissance thermique du système de refroidissement est-elle suffisante pour éliminer la chaleur produite par le système réactionnel ? ».

La réponse à la question posée ci-dessus passe par la connaissance de l'évolution de la puissance thermique instantanée de la ou des réactions prévues,  $\frac{dQ_R}{dt}$ , pendant toute la durée de mise en œuvre du procédé.

Ce genre d'information peut être obtenue grâce à des expériences menées dans des réacteurs calorimétriques de laboratoire [3].

L'exploitation d'un thermogramme obtenu par ce type de technique [3] permet notamment d'obtenir des informations relativement à :

- l'enthalpie,  $\Delta H_R$ , de la ou des réactions prévues,
- le profil de la puissance thermique,  $\frac{dQ_R}{dt}$ , dégagée tout au long de l'expérience par le système réactionnel étudié.

La puissance de refroidissement de l'installation au sein de laquelle est mis en œuvre le procédé,  $\frac{dQ_{cool}}{dt}$ , peut, quant à elle, être estimée par la formule suivante :

$$\frac{dQ_{cool}}{dt} = U \cdot A \cdot (T - T_c) \quad [W]$$

avec :

U : Coefficient de transfert de chaleur global du réacteur industriel [W/m<sup>2</sup>/K]

A : Surface d'échange thermique [m<sup>2</sup>]

T : Température du milieu réactionnel [K]

T<sub>c</sub> : Température du système de refroidissement [K]

La puissance de refroidissement de l'installation au sein de laquelle est mis en œuvre le système réactionnel est donc suffisante si à tout instant on a :

$$\frac{dQ_{cool}}{dt} > \frac{dQ_R}{dt}$$

Dans le cas contraire, il convient de s'interroger sur la façon dont il est prévu de maîtriser l'élévation résultante de température.

Une des façons les plus employées dans l'industrie pour maintenir la masse réactionnelle sous contrôle est d'utiliser le refroidissement engendré par l'évaporation du solvant pendant le déroulement du procédé (fonctionnement du réacteur sous reflux). Il convient alors de vérifier que le système de distillation équipant le réacteur est correctement dimensionné pour maintenir la température opératoire à la valeur prévue.

### 1.2.2 Evaluation de la quantité de gaz susceptibles d'être produits par le système réactionnel

Une synthèse chimique peut en général être décrite par des équations de réactions chimiques qui fournissent des informations relatives notamment à la nature :

- des réactifs et des produits finis impliqués,
- des produits intermédiaires formés au cours de la synthèse,
- des produits secondaires ou sous-produits de la réaction,
- des gaz susceptibles d'être dégagés lors de la mise en œuvre de la synthèse.

Ces informations constituent des données de base indispensables à l'évaluation de la sécurité de la mise en œuvre industrielle de toute réaction chimique.

Dans les conditions prévues du procédé, le dégagement de gaz peut avoir deux origines :

- l'équilibre thermodynamique du système réactionnel dans les conditions opératoires du procédé. Dans ce cas, des vapeurs de solvant, de réactifs, de produits de réaction ou de mélange du système réactionnel, sont susceptibles d'être émises au sein de l'équipement dans lequel se déroule la réaction chimique.
- la production de gaz incondensables par la ou les réactions chimiques mises en jeu par le procédé.

Dans les deux cas, il convient de connaître la nature chimique, la quantité,  $M$ , et le débit,  $\frac{dM}{dt}$ , de gaz ou vapeurs susceptibles d'être libérés lors du déroulement normal du procédé.

Ces informations sont obtenues à partir :

- de la connaissance du mécanisme réactionnel mis en jeu par le procédé,
- de la cinétique des réactions mises en œuvre dans les conditions opératoires du procédé.

Ces données permettent de s'assurer que la capacité de collecte et de traitement des gaz ou vapeurs issus du milieu réactionnel est adapté dans les conditions prévues de fonctionnement du procédé.

### 1.3 Evaluation du risque de perte de contrôle d'une réaction chimique

La perte de contrôle d'une réaction chimique représente une situation dangereuse qui peut être caractérisée par sa gravité et par sa probabilité d'occurrence. L'analyse du risque inhérent à un tel phénomène passe donc par une évaluation de ses conséquences potentielles ainsi que de sa probabilité d'occurrence:

Dans un premier temps, au paragraphe 1.3.1 suivant, on rappellera les principales réactions chimiques responsables des sinistres identifiés sur la base d'une revue accidentologique [1].

#### 1.3.1 Accidentologie

Sur la base d'une étude qui a permis de recenser 189 accidents sur une période allant de 1962 à 1984, MADDISON et ROGERS [5] ont mis en lumière les principaux types de réactions incriminées. Ces types de réactions sont reportées dans le Tableau 4 suivant.

Type de réaction	Pourcentage d'accidents recensés
Polymérisations	34 %
Nitrations	8 %
Sulfonations	7 %
Réactions d'hydrolyse	5 %
Salifications (formations de sels)	4 %
Halogénations (Chlorations, bromations,..)	4 %
Alkylations	3 %
Aminations	2 %
Diazotations	2 %
Réactions d'oxydation	1 %
Estérifications	0,5 %
Autres	29,5 %

Tableau 4: Types de réactions responsables des accidents répertoriés [5]

Le Tableau 4 précédent fait apparaître que, statistiquement, les réactions de polymérisation, de nitration, de sulfonation et d'hydrolyse sont responsables du plus grand nombre d'accidents, la plupart de ces réactions étant par ailleurs bien connues comme étant très exothermiques ou susceptibles de libérer d'importantes quantités de produits gazeux..

On notera ici que parmi les réactions de polymérisation répertoriées, près d'un tiers sont des réactions de synthèse de résines formo-phénoliques [6].

Ces réactions, qui sont d'une grande importance industrielle, font pourtant partie de celles qui ont été le plus étudiées, tant sur le plan de la chimie que de la sécurité de mise en œuvre.

De manière plus générale, MARTEL [7] a entrepris de répertorier les réactions chimiques dangereuses qui ont été impliquées dans des incidents industriels. Le revue bibliographique réalisée par l'INERIS [1] reprend la liste de ces réactions.

### 1.3.2 Evaluation de la gravité de la perte de contrôle d'une réaction chimique

Les conséquences de la perte de contrôle d'une réaction chimique sont proportionnelles au potentiel de danger du système réactionnel mis en œuvre.

Ce potentiel est, d'une part, dû à la quantité d'énergie libérable par les réactions chimiques susceptibles de se dérouler au sein du système considéré, et, d'autre part, à la quantité et à la nature des gaz susceptibles d'être libérés.

#### 1.3.2.1 Danger d'origine thermique

La plupart des réactions chimiques mises en œuvre dans l'industrie sont exothermiques. L'énergie de réaction ou de décomposition libérable par un système réactionnel constitue une mesure de la gravité, en terme d'effets de pression.

Dans le cadre d'une démarche majorante et pénalisante, ce sont les conditions adiabatiques qui représentent la situation la plus défavorable dans la mesure où, dans ce cas, la totalité du potentiel énergétique du système réactionnel est utilisé pour élever la température du milieu.

L'élévation adiabatique,  $(\Delta T_{ad})_R$ , de la température d'un système réactionnel se calcule en utilisant la formule suivante :

$$(\Delta T_{ad})_R = \frac{\Delta H_R}{C_p}$$

avec :

$\Delta H_R$  : Enthalpie de la réaction chimique [J/kg]

$C_p$  : Capacité calorifique du système réactionnel [J/kg.K]

Cette valeur permet, d'une part, de déterminer les températures maximales qu'il est possible d'atteindre dans un équipement industriel au sein duquel des réactions chimiques, prévues ou secondaires (ex : décompositions) sont susceptibles de se dérouler et, d'autre part, d'évaluer la rapidité d'un éventuel emballement thermique.

Dans le cadre d'une analyse de risques, il importe de savoir si, au voisinage du niveau de température atteint après une perte de contrôle de la réaction de synthèse prévue, d'autres réactions chimiques secondaires qui pourraient, à leur tour, conduire à une élévation de température ou à une explosion thermique sont susceptibles d'être amorcées.

Il est donc important de connaître la température maximale que peut atteindre la réaction de synthèse prévue, en cas de perte de contrôle de celle-ci.



Cette température, notée **MTSR**, dépend de la température de conduite du procédé, du degré d'accumulation de chaleur au sein du milieu réactionnel et de la valeur de l'élévation adiabatique de température de la réaction de synthèse prévue :

$$MTSR = [T_p + X_{ac} \cdot (\Delta T_{ad})_R]_{\max}$$

avec :

$T_p$  : Température opératoire du procédé [K]

$(\Delta T_{ad})_R$  : Elévation adiabatique totale de température de la réaction de synthèse prévue [K]

$X_{ac}$  : Degré d'accumulation de chaleur au sein du milieu (fraction de la chaleur qui n'a pas encore été dégagée).

### 1.3.2.2 Dangers liés aux vapeurs ou gaz émis

En cas de perte de contrôle d'une réaction chimique, des quantités importantes de vapeurs ou de gaz sont susceptibles de se dégager du milieu réactionnel.

Dans ce cas de figure, les effets à redouter peuvent être liés :

- à la toxicité aiguë éventuelle des vapeurs ou gaz émis. Le scénario à craindre est alors la perte de confinement des installations au sein desquelles est mis en œuvre le procédé et l'émission à l'atmosphère d'un nuage toxique.
- au caractère inflammable éventuel des vapeurs ou gaz émis. Dans ce cas, on peut craindre :
  - l'explosion au sein d'un équipement consécutivement à l'inflammation d'une atmosphère explosible.
  - l'émission à l'atmosphère d'un nuage inflammable consécutivement à la perte de confinement des installations au sein desquelles est mis en œuvre le procédé. L'explosion d'un tel nuage à l'air libre (UVCE) est alors à envisager.

#### 1.3.2.2.1 Toxicité

Parmi les gaz et vapeurs les plus toxiques susceptibles d'être impliqués, en tant que réactifs, produits, ou sous-produits, dans les réactions chimiques mises en œuvre dans l'industrie, on peut citer :

- l'ammoniac,
- le chlore,
- l'acide chlorhydrique,
- le brome,
- le phosgène,
- le formol,
- le TDI,
- le MDI,
- le bioxyde de chlore,
- l'acide fluorhydrique,

- l'acide cyanhydrique,
- le monoxyde d'azote,
- le dioxyde d'azote,
- le monoxyde de carbone,
- le dioxyde de soufre,
- le trioxyde de soufre,
- l'arsine,
- la phosphine,
- l'acroléine,
- l'acrylonitrile,
- l'hydrogène sulfuré,
- le phénol,
- le méthanol,
- le trifluorure de bore.

#### 1.3.2.2.2 Inflammabilité

Parmi les gaz et vapeurs inflammables susceptibles d'être impliqués, en tant que réactifs, produits, ou sous-produits, dans les réactions chimiques mises en œuvre dans l'industrie, on peut citer :

- les vapeurs de solvants inflammables (méthanol,..)
- l'ammoniac,
- le formol,
- le TDI,
- l'acide fluorhydrique,
- le monoxyde de carbone,
- la phosphine,
- l'acroléine,
- l'acrylonitrile,
- l'hydrogène sulfuré,
- le phénol.

#### 1.3.3 Evaluation de la probabilité d'occurrence de la perte de contrôle de la réaction prévue

Pour ce qui concerne la probabilité d'occurrence de la perte de contrôle d'une réaction de synthèse prévue, une valeur indicative est fournie par la notion de TMRad [3], évoquée au

paragraphe 1.1.2.2 représentant le temps d'induction d'une explosion thermique pour un système réactionnel maintenu à une température donnée.  
 Certains auteurs [8] estiment que la température à laquelle le TMRad est supérieur à 24 heures, notée  $T_{(TMRad = 24 h)}$ , est une température seuil permettant de définir la criticité d'un procédé chimique.

1.3.4 Evaluation de la criticité de la mise en œuvre industrielle de réactions chimiques

Sur la base des considérations développées aux paragraphes 1.3.2 et 1.3.3 précédents, 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,  $T_p$ ,
- la température maximale de la réaction de synthèse, MTSR,
- la température à laquelle le TMRad est supérieur à 24 heures,  $T_{(TMRad=24h)}$ ,
- 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 2 suivante [8] :

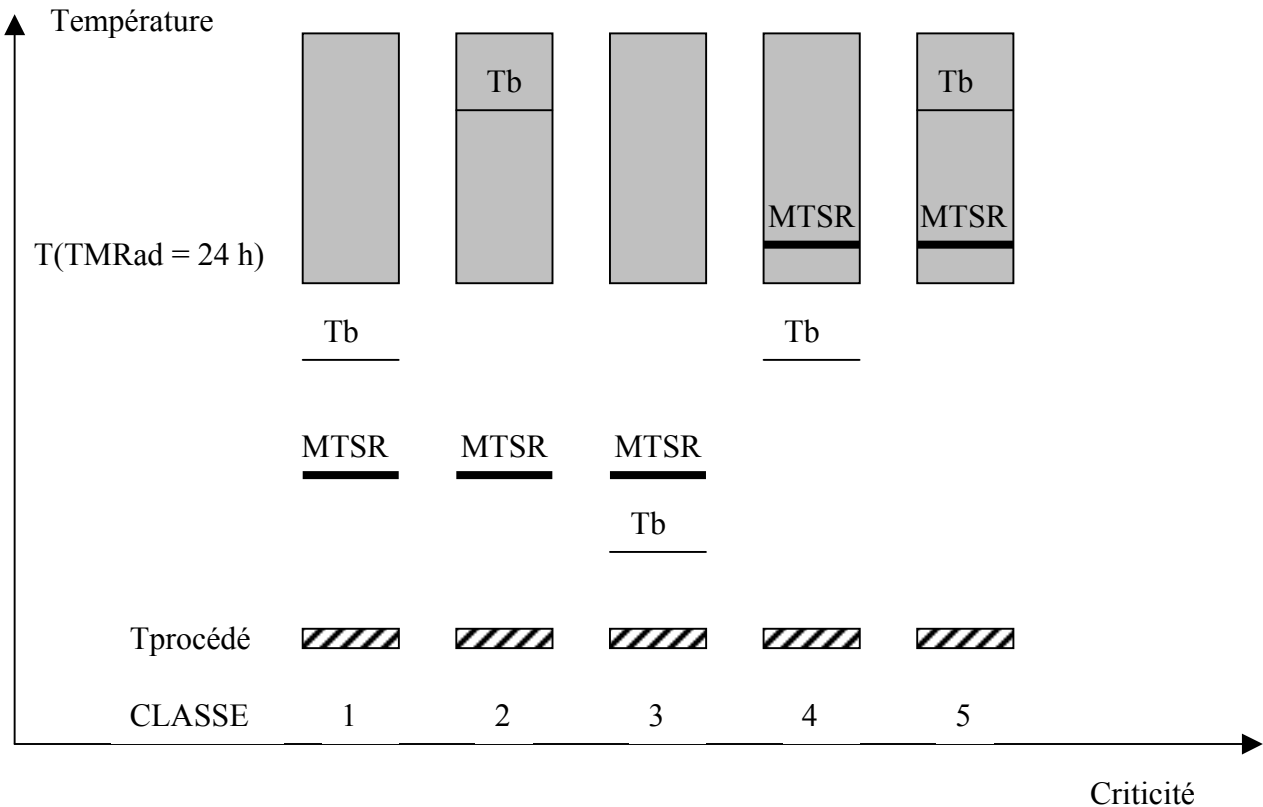


Figure 2 : Criticité des procédés chimiques [8]

La description [8] des classes de criticité est la suivante :

Classe 1 :

En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, la température restera inférieure à celle pour laquelle le TMRad est égal à 24 heures. Ce n'est que si la masse réactionnelle est maintenue longtemps sous des conditions de confinement thermique que le point d'ébullition pourrait être atteint. Mais alors le refroidissement par évaporation fonctionnerait comme une barrière de sécurité supplémentaire.

Dans des conditions normales de mises en œuvre, si la masse réactionnelle n'est pas maintenue trop longtemps sous des conditions de confinement, ce type de procédé peut être considéré comme thermiquement sûr.

Classe 2 :

En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, la température restera inférieure à celle pour laquelle le TMRad est égal à 24 heures. La situation est sensiblement analogue à celle de la classe 1 mais le fait d'atteindre le point d'ébullition pourrait être plus dangereux si la puissance d'évaporation est trop importante.

Dans des conditions normales de mises en œuvre, si la masse réactionnelle n'est pas maintenue trop longtemps sous des conditions de confinement, ce type de procédé peut également être considéré comme thermiquement sûr.

Classe 3 :

En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, le point d'ébullition sera atteint, mais une réaction de décomposition ne peut être amorcée que si le milieu réactionnel est maintenu plus de 24 heures sous des conditions de confinement thermique. Dans ce cas, la sécurité de la mise en œuvre de la réaction chimique dépend de la puissance calorifique de la réaction de synthèse au point d'ébullition.

La première mesure utilisée ici, pour tenir la masse réactionnelle sous contrôle, est l'utilisation du refroidissement par évaporation. La sécurité va donc reposer en partie sur le condenseur qui devra être convenablement dimensionné.

Classe 4 :

En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, le point d'ébullition sera atteint et une réaction de décomposition est susceptible d'être amorcée. L'explosion thermique peut survenir dans un délai inférieur à 24 heures après la perte de contrôle. Dans ce cas, 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 :

En cas de perte de contrôle de la réaction de synthèse, une réaction de décomposition sera amorcée et le point d'ébullition sera atteint au cours de l'emballement. L'explosion thermique peut survenir dans un délai inférieur à 24 heures après la perte de contrôle. La puissance calorifique de la réaction de décomposition au point d'ébullition détermine principalement la sécurité thermique du procédé chimique.

Dans ce cas, l'emballement ne peut probablement plus être évité par le refroidissement par évaporation. Sur le plan thermique, il s'agit du plus critique des procédés.

#### **1.4 Conclusion sur l'évaluation de la sécurité d'une réaction chimique dans les conditions prévues du procédé**

Préalablement à la mise en œuvre de toute méthode d'analyse de risques dans le but d'identifier les dérives dangereuses d'un procédé chimique, il est primordial de disposer des différents éléments que la démarche développée dans les paragraphes 1.1 à 1.3 précédents aura permis de réunir.

Le tableau 5 suivant présente un formulaire destiné à consigner les résultats de l'évaluation de la sécurité d'une réaction chimique dans les conditions prévues du procédé.

Pour chaque opération industrielle mettant en œuvre une réaction chimique, il convient de renseigner les différentes rubriques présentées par ce formulaire.

<b>Nom du procédé chimique :</b>				
<b>Nom de l'opération :</b>				
<b>Caractéristiques de la réaction de synthèse</b>				
Equation de la réaction principale et des réactions secondaires :				
Température de travail :				
Pression de travail :				
Enthalpie de la ou des réactions prévues, $\Delta H_R$ :				
<b>Données de sécurité des substances mises en œuvre</b> (réactifs, solvants, catalyseurs, intermédiaires réactionnels, produits principaux, produits secondaires)				
Tensions de vapeur :				
Limites d'explosibilité :				
Points éclairs :				
Températures d'auto inflammation :				
Seuils de toxicité :				
<b>Stabilité et réactivité des substances mises en œuvre</b>				
Température de début de décomposition observée :				
TMRad (Température de travail) :				
La stabilité thermique des substances mises en œuvre est-elle assurée dans le domaine de température du procédé, pendant la durée de leur mise en œuvre ?				
<b>Dangers liés aux réactions mises en œuvre</b>				
La puissance de refroidissement disponible est-elle à tout instant supérieure à la puissance thermique dégagée par le milieu réactionnel ?				
Nature des vapeurs ou gaz émis lors du déroulement normal du procédé :				
Débit, $\frac{dM}{dt}$ , des vapeurs ou gaz émis lors du déroulement normal du procédé ?				
Le dégagement gazeux est-il maîtrisé dans les conditions normales d'exploitation ?				
<b>Evaluation de la gravité de la perte de contrôle de la ou des réactions prévues</b>				
Élévation adiabatique du fait des réactions prévues, $(\Delta T_{ad})_R$ :				
Élévation adiabatique du fait des réactions de décomposition, $(\Delta T_{ad})_D$				
Température maximale de la réaction de synthèse, MTSR				
Température d'ébullition du milieu réactionnel, $T_b$				
Nature des gaz toxiques susceptibles d'être dégagés en cas de perte de contrôle :				
Nature des gaz inflammables susceptibles d'être dégagés en cas de perte de contrôle :				
<b>Evaluation de la probabilité de la perte de contrôle de la ou des réactions prévues</b>				
Température à laquelle le TMRad > 24 h :				
TMRad à la MTSR				
<b>Classe de criticité du procédé chimique (cf. Figure 2)</b>				
Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5
<b>Observations</b>				

Tableau 5 : Formulaire d'évaluation de la sécurité d'une réaction chimique dans les conditions prévues du procédé

## **2. EVALUATION DES DANGERS DE DERIVES DE REACTIONS CHIMIQUES**

### **2.1 Processus d'analyse de la sécurité de la mise en œuvre de réactions chimiques dans le cadre d'un procédé industriel**

Dans le cadre d'une évaluation des risques inhérents à la mise en œuvre de réactions chimiques dans le cadre d'un procédé industriel, il convient de passer en revue, le plus exhaustivement possible, l'ensemble des déviations pouvant affecter les paramètres de fonctionnement du procédé étudié et qui seraient susceptibles de générer une perte de contrôle des réactions chimiques mises en œuvre.

La démarche d'analyse des dangers consécutifs à une dérive de procédé est à réaliser selon un processus du type de celui de la Figure 3 ci-dessous :

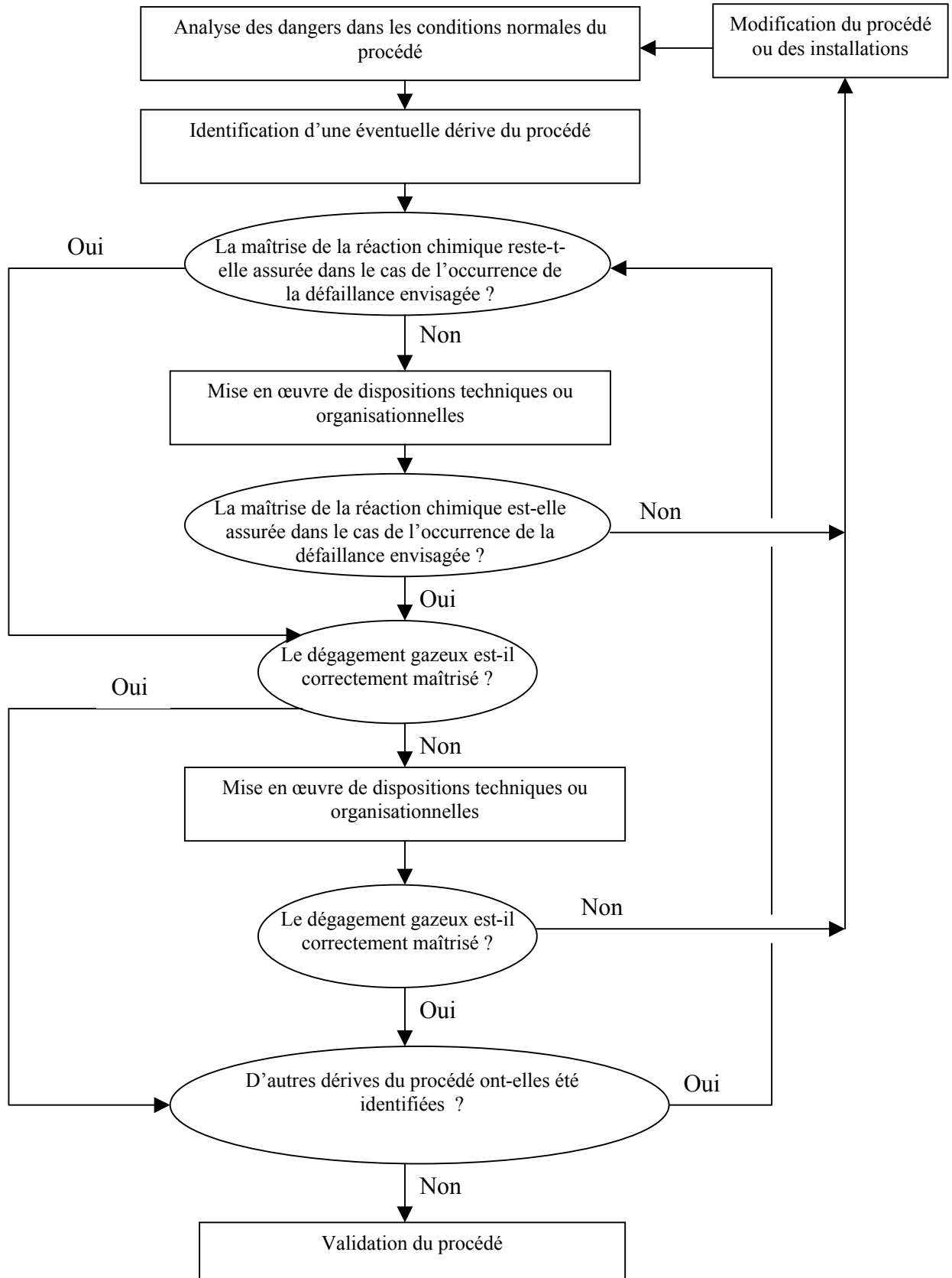


Figure 3 : Processus d'évaluation de la sécurité de réactions chimiques dans le cadre de dérives de procédé



## 2.2 Identification des déviations d'un procédé chimique et évaluation de leurs effets quant à la maîtrise des réactions chimiques mises en œuvre

Comme cela a été développé au paragraphe 1.2 précédent, la sécurité des réactions chimiques repose sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel et des dégagements gazeux issus de ce dernier.

Dans le cadre d'une analyse des risques inhérents à la mise en œuvre industrielle de réactions chimiques, il est donc nécessaire de passer en revue l'ensemble des éventuelles déviations d'un procédé et d'évaluer, pour chacune d'entre elles, les effets sur :

- l'enthalpie,  $\Delta H_R$ , de la ou des réactions susceptibles de se dérouler au sein du milieu réactionnel,
- le débit  $\frac{dM}{dt}$  de gaz ou de vapeurs susceptibles d'être libérés par le milieu réactionnel,
- la puissance thermique,  $(\frac{dQ_R}{dt} - \frac{dQ_{cool}}{dt})$  non évacuée par le système de refroidissement,
- la température limite maximale,  $T_{exo}$ , pour laquelle la stabilité thermique du milieu réactionnel est assurée,
- la formation de produits non désirés ou de produits secondaires.

Sur la base de la revue bibliographique relative aux causes d'accidents [1], l'évaluation des effets des déviations envisageables peut être réalisée en répertoriant

- d'une part, les dérives des paramètres chimiques du procédé,
- d'autre part, les dysfonctionnement des installations et les erreurs opératoires.

2.2.1 Effets dus à des dérives des paramètres chimiques du procédé

Le Tableau 6 suivant permet, pour chacune des dérives des paramètres chimiques du procédé envisageable, de formaliser les effets à attendre sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel et sur les dégagements gazeux issus de ce dernier.

Dérive envisageable	$\Delta H_R$	$\frac{dM}{dt}$	$\frac{dQ_R}{dt} - \frac{dQ_{cool}}{dt}$	$T_{exo}$	Dégagement gazeux, formation de produits non désirés ou de produits secondaires
<b>Spécification des matières premières :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Contamination par des impuretés</li> <li>• Etiquetage non adapté</li> <li>• Dérive de formulation</li> <li>• Mise en œuvre de réactifs ou de catalyseurs trop ou pas assez concentrés</li> <li>• Perte d'activité d'inhibiteurs ou d'activateurs de réaction</li> <li>• Matières premières incompatibles</li> </ul>					
<b>Paramètres de la réaction :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Dérive du pH</li> <li>• Température nominale trop importante</li> <li>• Température nominale trop basse</li> <li>• Pression nominale trop importante</li> <li>• Pression nominale trop basse</li> <li>• Temps de séjour trop important</li> <li>• Démarrage de la réaction retardé – Accumulation de réactifs</li> <li>• Augmentation de la concentration en produits secondaires</li> <li>• Augmentation de la viscosité</li> <li>• Prise en masse</li> <li>• Séparation de phases (décantation..)</li> </ul>					
<b>Modification des conditions de la réaction :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Changement de solvant</li> <li>• Changement de réactif</li> <li>• Mise en œuvre d'activateurs</li> <li>• Mise en œuvre d'inhibiteurs</li> <li>• Modification du mode opératoire</li> </ul>					

Tableau 6 : Effets dus à des dérives des paramètres chimiques du procédé

2.2.2 Effets dus à un dysfonctionnement des installations

Parmi les causes qui sont imputables à un défaut de conception ou de fonctionnement des installations (pannes, déviation des paramètres opératoires, erreur opératoire...), les principales dérives répertoriées au vu de l'accidentologie concernent :

- la maîtrise de la température du milieu réactionnel,
- l'agitation du milieu réactionnel,
- le chargement des réactifs,
- la maintenance des installations,
- l'erreur humaine individuelle.

Le Tableau 7 suivant permet, pour chacune des dérives concernant la régulation de la température du milieu réactionnel, de formaliser les effets à attendre sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel et sur les dégagements gazeux issus de ce dernier.

Dérive envisageable	$\Delta H_R$	$\frac{dM}{dt}$	$\frac{dQ_R}{dt} - \frac{dQ_{cool}}{dt}$	$T_{exo}$	Dégagement gazeux, formation de produits non désirés ou de produits secondaires
<b>Défaillance du refroidissement :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Refroidissement insuffisant</li> <li>• Panne de refroidissement</li> <li>• Panne de pompe à vide lors d'une distillation sous vide</li> </ul>					
<b>Chauffage inadapté :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Excès de vapeur lors de la mise en température du milieu réactionnel</li> <li>• Rayonnement thermique (Incendie à proximité...)</li> <li>• Chauffage trop rapide</li> <li>• Traçage électrique</li> </ul>					
<b>Défaillance du système de contrôle de la température :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sonde de température défaillante</li> <li>• Sonde de température mal placée</li> <li>• Sonde de température recouverte d'un dépôt isolant</li> </ul>					

Tableau 7 : Effets dus à un défaut de maîtrise de la température du milieu réactionnel

Le Tableau 8 suivant permet, pour chacune des dérives concernant l'agitation du milieu réactionnel, de formaliser les effets à attendre sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel et sur les dégagements gazeux issus de ce dernier.

Dérive envisageable	$\Delta H_R$	$\frac{dM}{dt}$	$\frac{dQ_R}{dt} - \frac{dQ_{cool}}{dt}$	$T_{exo}$	Dégagement gazeux, formation de produits non désirés ou de produits secondaires
<b>Absence d'agitation :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Non-démarrage de l'agitateur ou démarrage différé</li> <li>• Arrêt de l'agitation entraînant un chauffage localisé</li> </ul>					
<b>Défaillance de l'agitation :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Panne mécanique de l'agitateur</li> <li>• Défaut d'alimentation électrique de l'agitateur</li> <li>• Panne de la pompe de circulation d'une boucle réactionnelle</li> <li>• Rupture de l'agitateur</li> <li>• Introduction mécanique de chaleur</li> <li>• Mauvaise homogénéisation</li> <li>• Création de zones mortes</li> <li>• Agitation d'un produit sujet à des phénomènes de cisaillement</li> </ul>					

Tableau 8 : Effets dus à un défaut d'agitation du milieu réactionnel

Le Tableau 9 suivant permet, pour chacune des dérives concernant le chargement des réactifs, de formaliser les effets à attendre sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel et sur les dégagements gazeux issus de ce dernier.

Dérive envisageable	$\Delta H_R$	$\frac{dM}{dt}$	$\frac{dQ_R}{dt} - \frac{dQ_{cool}}{dt}$	$T_{exo}$	Dégagement gazeux, formation de produits non désirés ou de produits secondaires
<b>Quantités chargées inadaptées :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Réacteur en surcharge</li> <li>• Réacteur en sous-charge</li> <li>• Erreur de pesage des réactifs</li> <li>• Défaillance du système de contrôle des quantités chargées</li> </ul>					
<b>Débit d'alimentation des réactifs inadapté :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Débit d'alimentation des réactifs trop important</li> <li>• Défaillance d'une pompe d'alimentation</li> <li>• Fuite de vanne sur ligne de chargement</li> <li>• Débit d'ajout des réactifs trop faible</li> </ul>					
<b>Contamination du milieu réactionnel par une substance incompatible :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Eau</li> <li>• Catalyseur de réaction</li> <li>• Ions ferreux/ferriques (Corrosion)</li> <li>• Retour de produits incompatibles depuis un équipement sous pression</li> <li>• Mise en contact avec un fluide d'échange de chaleur (Corrosion, fuite..)</li> <li>• ...</li> </ul>					
<b>Mauvais ordre d'introduction des réactifs</b>					

Tableau 9 : Effets consécutifs à une dérive concernant le chargement des réactifs

Le Tableau 10 suivant permet, pour chacune des dérives concernant un défaut de maintenance, de formaliser les effets à attendre sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel et sur les dégagements gazeux issus de ce dernier.

Dérive envisageable	$\Delta H_R$	$\frac{dM}{dt}$	$\frac{dQ_R}{dt} - \frac{dQ_{cool}}{dt}$	$T_{exo}$	Dégagement gazeux, formation de produits non désirés ou de produits secondaires
<b>Maintenance insuffisante</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Fuite sur un équipement (réacteur, échangeurs,...)</li> <li>• Vanne fuyarde</li> <li>• Colmatage de canalisation (évents...) ou d'équipements (filtres..)</li> </ul>					
<b>Opérations de nettoyage mal maîtrisées :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mélange du milieu réactionnel avec des résidus d'une fabrication antérieure</li> <li>• Utilisation de produits de nettoyage incompatibles</li> <li>• Présence d'eau dans les ligne de transfert</li> </ul>					
<b>Manque d'informations sur l'état d'une installation :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Erreur sur les positions de vannes (vannes de reflux des condensats fermées.)</li> <li>• Cuve ou équipement non vidé non surveillé</li> </ul>					
<b>Maintenance non réglementée</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Réparation menée en cours de fabrication</li> <li>• Modification d'équipements non contrôlée</li> </ul>					
<b>Défaillance d'une utilité</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Réseau d'air comprimé</li> <li>• Réseau d'azote</li> <li>• Alimentation électrique</li> <li>• Système de chauffage</li> <li>• Système de refroidissement</li> <li>• Ventilation</li> </ul>					

Tableau 10: Effets consécutifs à une dérive concernant la maintenance des installations

Le Tableau 11 suivant permet, pour chacune des dérives concernant des erreurs opératoires, de formaliser les effets à attendre sur la maîtrise de la chaleur produite par le milieu réactionnel et sur les dégagements gazeux issus de ce dernier.

Dérive envisageable	$\Delta H_R$	$\frac{dM}{dt}$	$\frac{dQ_R}{dt} - \frac{dQ_{cool}}{dt}$	$T_{exo}$	Dégagement gazeux, formation de produits non désirés ou de produits secondaires
<b>Instructions écrites non suivies</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Réaction arrêtée avant la fin</li> <li>• Produits de réactions filtrés à une mauvaise étape du procédé</li> <li>• ...</li> </ul>					
<b>Erreur dans l'interprétation des informations</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Erreur de lecture d'affichage (température, position de vanne,..)</li> <li>• Confusion sur une position de vanne</li> <li>• Communication insuffisante lors d'un changement de poste</li> </ul>					
<b>Erreur de manipulation d'un opérateur</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Confusion entre les réactifs introduits</li> <li>• Mise en service par erreur du chauffage</li> <li>• Erreur de manipulation d'un jeu de vannes</li> <li>• Introduction d'un réactif destiné au batch suivant</li> </ul>					
<b>Initiative malheureuse d'un opérateur</b>					

Tableau 11 : Effets consécutifs à une erreur humaine individuelle

### 2.3 Conclusion sur l'évaluation des risques de dérives d'un procédé chimique

Conformément au processus d'analyse de la sécurité d'un procédé chimique développé au paragraphe 2.1 précédent, pour chaque dérive du procédé identifiée, les effets sur la maîtrise des réactions chimiques sont à évaluer systématiquement en utilisant des supports d'analyses du type de ceux présentés dans les tableaux 5 à 11 précédents.

Dans tous les cas, il convient de s'interroger si :

- la maîtrise de la réaction chimique est assurée dans le cas de l'occurrence de la défaillance envisagée,
- le dégagement gazeux éventuel est correctement maîtrisé.

## CONCLUSION

Ce guide a pour objet de définir une méthodologie d'analyse systématique des dangers exclusivement inhérents à la mise en œuvre de réactions chimiques.

Une telle analyse nécessite :

- l'évaluation de la criticité des réactions chimiques mises en œuvre fondée sur la connaissances des paramètres opératoires,
- l'évaluation des dangers de dérives des réactions chimiques mises en œuvre.

La mise en œuvre d'une réaction chimique sera considérée comme potentiellement sûre dans le cas où, à la lumière de la double évaluation systématique ci-dessus évoquée, il s'avère que, dans tous les cas de figure, la ou les réactions chimiques étudiées sont maîtrisées, notamment sur le plan du contrôle de la température et des dégagements gazeux.

Dans le cas contraire, il conviendra de prendre des mesures visant à faire évoluer les installations au sein desquelles est mis en œuvre le procédé chimique vers plus de sécurité.

Ces mesures devront être prises aussi bien prévention (mesures organisationnelles, régulation de procédé, détecteurs, alarmes et asservissements de sécurité, refroidissements d'urgence, systèmes d'arrêt de réactions chimiques,...) qu'en protection (disques de rupture, systèmes d'abattage,...).

La définition de ces mesures dépasse le cadre de ce présent guide. Dans le cadre du programme DRA-005 intitulé « Création d'un pôle de compétences sur l'évaluation de la sécurité des procédés chimiques », un ouvrage de synthèse relatif aux dispositifs de prévention et de protection vis-à-vis des risques inhérents à la mise en œuvre de réactions chimiques sera élaboré.



## INDEX - GLOSSAIRE

- $\Delta H_R$**  : Enthalpie de la ou des réactions chimiques prévues.  
**Pour une réaction chimique donnée, cette valeur dépend de la nature des réactifs et des produits de la réaction, ainsi que de leur état physique dans les conditions de température et de pression du procédé.**
- $(\Delta T_{ad})_R$**  : Elévation adiabatique de la température du milieu réactionnel du fait de l'exothermie des réactions prévues.
- $(\Delta T_{ad})_D$**  : Elévation adiabatique de la température du milieu réactionnel du fait de l'exothermie de réactions de décomposition.
- $\frac{dM}{dt}$**  : Débit massique des gaz ou vapeurs libérés par le milieu réactionnel
- DSC** : Calorimétrie différentielle par balayage de température.
- MTSR** : Température maximale que peut atteindre la réaction de synthèse.  
 Cette température dépend de la température de conduite du procédé, du potentiel de chaleur accumulée au sein du milieu réactionnel.
- Puissance thermique:** Quantité de chaleur libérée par le milieu réactionnel par unité de temps,  $\frac{dQ_R}{dt}$ .  
**Cette valeur est proportionnelle à la vitesse de réaction, elle-même fonction des concentrations et de la température au sein du milieu réactionnel.**
- Puissance de Refroidissement** : Quantité de chaleur évacuable par unité de temps,  $\frac{dQ_{cool}}{dt}$ , par le système de refroidissement de l'installation.
- $T_{exo}$**  : Température limite maximale jusqu'à laquelle le milieu réactionnel peut être mis en œuvre sans risque de phénomène d'emballement, dans les conditions opératoires du procédé.  
**Cette valeur limite de température doit être définie non seulement sur la base de paramètres de stabilité thermique mesurés au moyen de techniques de calorimétrie, mais également en tenant compte des conditions opératoires du procédé.** Par exemple, dans le cas d'un procédé continu, où un milieu réactionnel est maintenu à une certaine température pendant une durée plus ou moins brève, la valeur de  $T_{exo}$  peut être supérieure à celle que l'on aurait pour un procédé batch où le temps de séjour serait plus long.

- T<sub>onset</sub>** : Température de début de décomposition exothermique d'une substance ou d'un mélange mesurée au moyen d'une technique de calorimétrie.  
**Cette valeur dépend des conditions expérimentales dans lesquelles elle a été mesurée.**
- TMRad** : Temps d'induction d'un emballement thermique pour un milieu réactionnel maintenu à une température donnée, dans des conditions adiabatiques.

## REFERENCES

- [1] Etude bibliographique relative au développement de réactions chimiques non contrôlées dans l'industrie.  
Rapport final INERIS – DRA – 2000 – CGR23414  
Juin 2000
  
- [2] CHETAH – The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program (1974)  
ASTM, 1916 Race Street, Philadelphia, Pa 19103
  
- [3] A-S VINCE  
Etat de l'art des méthodes expérimentales d'analyse de risque de l'emballage thermique  
Rapport final d'opération INERIS – DRA005/25423  
Juin 2000
  
- [4] Identification and control of exothermic chemical reactions  
H. SCHACKE, A. EBERZ – Bayer AG  
Safety and Runaway reactions – JRC – Community documentation centre on industrial risk - 1997
  
- [5] " Chemical Runaways : Incidents and their causes "  
Nigel MADDISON, Richard L. ROGERS  
Chemical Technology Europe, Nov.-Dec. 1994
  
- [6] " Some Lessons from Thermal Runaway Incidents "  
Philip NOLAN, John BARTON  
Journal of Hazardous Materials, 14 (1987), 233-239
  
- [7] Guide d'analyse du risque chimique – 1997  
Bernard MARTEL – Dunod
  
- [8] Francis STOESSEL  
What is your thermal risk ?  
Chemical engineering progress – October 1993