

Chimia 49 (1995) 439–441  
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
 ISSN 0009–4293

# Après 14 années de production sans histoires, une explosion avec mort d'homme. Pourquoi?

Raymond Vouillamoz\*

## 1. Introduction

Après 14 années de production sans histoires, une explosion a lieu au cœur de l'usine et entraîne la mort d'un homme. Comment a-t-on pu arriver à cette extrémité? Quelles en sont les raisons, les conséquences et surtout les enseignements. Quel a été le comportement de la justice, sa méthode d'investigation et ses conclusions?

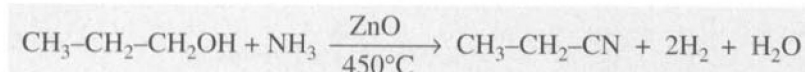
## 2. La chimie

### 2.1. Introduction

Le produit propionitrile est produit depuis 1977 dans l'installation communément nommée 'Nitrile'. Le procédé de fabrication est un procédé 'Lonza'. Cette installation existe depuis 1957 et est équipée d'une manière sommaire en ce qui concerne les instruments de mesure et de régulation automatique. La salle des commandes n'est pas isolée de la production et se trouve donc directement à proximité de l'installation de distillation.

### 2.2. La réaction chimique

– Réaction principale:



$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$		$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$			
60.11	17.03	55.08	2 x 2.02	18.01	

Cette réaction est endothermique,  $\Delta H_R = +29.7$  kcal/mol à 800 °K. Le rendement exprimé par rapport au propanol est de l'ordre de 83%.

\*Correspondance: Dr. R. Vouillamoz  
 Leiter Umweltschutz + Sicherheit  
 Lonza AG  
 CH-3930 Visp

– Réactions secondaires:

En 1990 seuls deux produits secondaires étaient connus (2-méthyl-2-pentenal, 2-méthyl-2-pentennitril), ceux-ci ne se laissent pas séparer par les méthodes usuelles de distillation et ont un point d'ébullition plus élevé que le produit principal. Différentes réactions chimiques ont été postulées pour expliquer la formation de ces deux produits.

Une autre réaction secondaire importante est la décomposition de l'ammoniaque selon:



## 3. Le procédé de fabrication (fig. 1)

Le procédé de fabrication pour l'obtention du propionitrile est un procédé continu qui a lieu en phase gazeuse à 450°C entre le propanol et de l'ammoniaque en excès sur un catalyseur d'oxyde de zinc.

La réaction a lieu dans un réacteur tubulaire à faisceau dont les tubes sont remplis du catalyseur correspondant. Comme la réaction est endotherme, l'énergie nécessaire à la réaction est apportée par un

gaz porteur qui circule à l'extérieur de ces mêmes tubes et est chauffé par une résistance électrique.

Après réaction, le mélange réactionnel est condensé et dégazé, l'ammoniaque qui est ainsi séparée est alors recyclée. Le mélange réactionnel dégazé est, après neutralisation par de l'acide nitrique, séparé en deux phases, dont la phase aqueuse, qui

après séparation distillative du produit final, est canalisée. La phase organique, après une nouvelle décantation, est rectifiée par distillation azéotropique et est finalement distillée en discontinu (batch), les produits légers étant reconduits au premier décanteur. Après 6 à 7 batchs, le produit de queue est appauvri en produit final et éliminé par combustion.

## 4. L'état des connaissances avant l'explosion

### 4.1. La réaction chimique

En 1980 seuls deux produits secondaires avaient été identifiés analytiquement. Ceux-ci pouvaient être considérés comme thermiquement stables.

### 4.2. Stabilité thermique des produits de queue

Un examen de stabilité thermique en récipient ouvert ne montrait aucune exothermie à 160°C après 14 h. Egalement en examen dynamique jusqu'à 250°C aucune exothermie ne pouvait être constatée (1988).

### 4.3. Equipement technique

Suite à ces connaissances, qui laissaient supposer une réaction sans problèmes, l'installation et le procédé étaient avant tout assurés par des mesures de type primaire. Etant donné qu'il s'agissait d'un procédé mûr, aucune nouvelle amélioration n'avait été apportée depuis 1984. Pour des raisons de priorité, aucune analyse de risque n'avait été entreprise.

## 5. L'explosion du 28 juillet 1990

Le 28 juillet 1990 à 14.45, une première explosion a lieu dans l'atelier de production. Celle-ci est très violente et l'onde de choc atteint plusieurs employés en différents lieux de l'atelier. Ceux-ci parlent d'un nuage gris-noir qui se déplace très rapidement. 20 sec plus tard a lieu une seconde explosion avec boule de feu et propagation très rapide de celui-ci. Une colonne de distillation d'une douzaine de mètres part comme une fusée et atterrit sur le toit du bâtiment (figs. 2 et 3).

A 14.52 lorsque les pompiers arrivent sur place, la partie nord de l'atelier est en flammes et ils apprennent qu'un homme manque à l'appel sur la place de rassemblement. La partie nord est alors refroidie massivement tandis qu'une équipe de secours cherche à pénétrer par le sud, essai qui doit être interrompu tant la chaleur est intense. L'offensive d'extinction et de re-

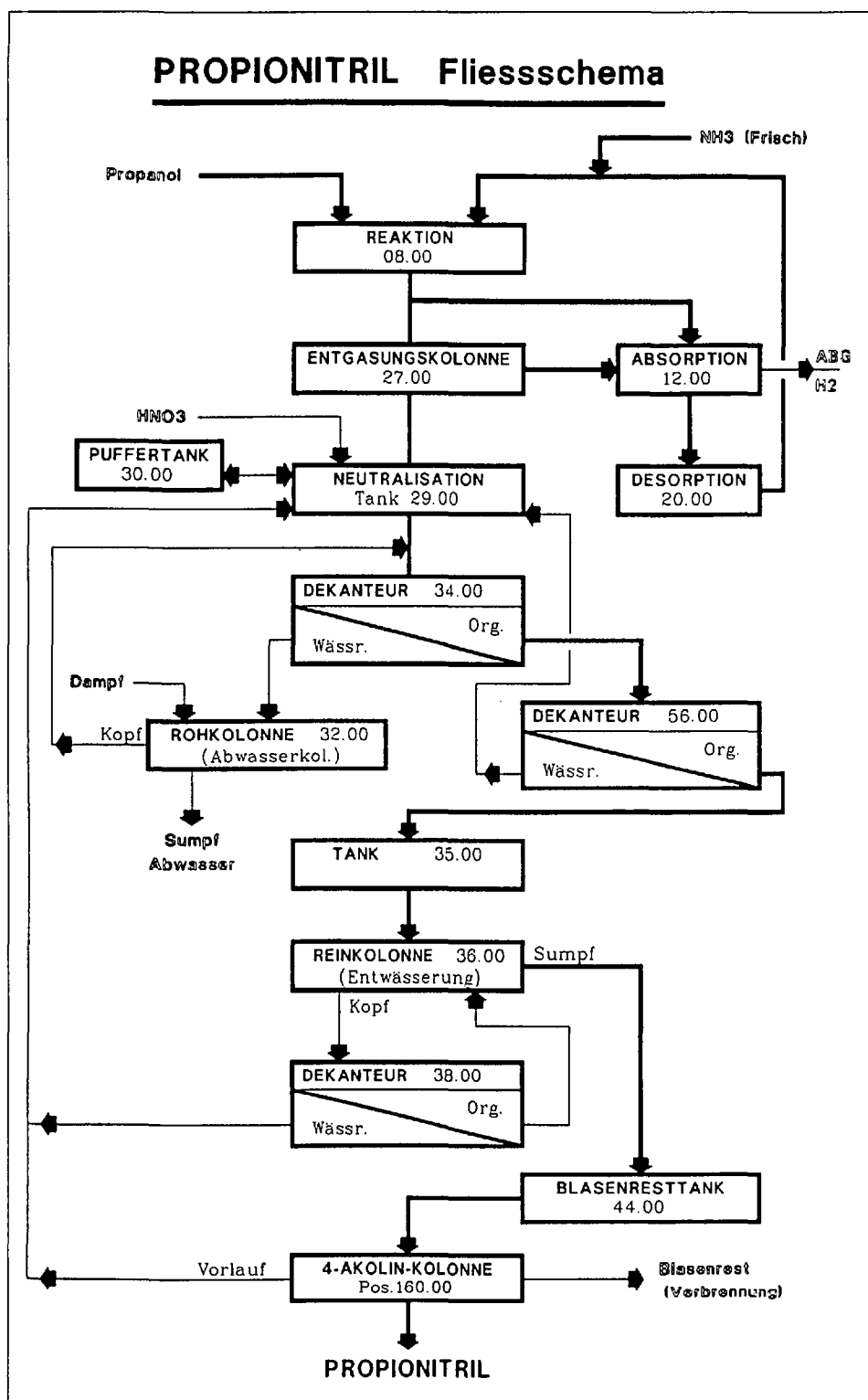


Fig. 1. Le procédé de fabrication

froidissement ayant entre-temps du succès, une deuxième équipe de secours peut alors entreprendre une recherche systématique. Malheureusement, après avoir trouvé l'employé disparu, on ne pu que constater son décès.

Les mesures de l'air faites à l'extérieur de l'usine par les troupes de mesures sont négatives et l'eau d'extinction peut être entièrement récupérée puis éliminée par combustion dans le four pour déchets spéciaux.

**6. Les causes de l'explosion**

**6.1. Généralités**

Tout accès aux lieux de l'explosion fut très rapidement bloqué et différents matériels rassemblés. Un team avec des représentants de la production, de l'analytique, de la technique, du développement et de la sécurité fut aussitôt créé. Son but étant un examen approfondi de l'explosion devant permettre d'en trouver les causes et de proposer des mesures pour y remédier.

Cette commission interne fut très rapidement appuyée et 'contrôlée' par des représentants du service scientifique de la police de la ville de Zurich.

Le domaine d'influence de différents facteurs a été étudié, tels que

1. Substances
2. Installation
3. Procédé
4. Personnel
5. Environnement/Infrastructure

**6.2. Résultats**

- La partie de l'installation où a eu lieu l'explosion est celui de la colonne de distillation finale.
- Une étude analytique poussée par GC/MS montra l'existence de différents produits secondaires dont des alkyropyridines. Ceux-ci peuvent former des sels de nitrate thermiquement très instables. Le nitrate de méthyléthylpyridine montre, p.ex. à 145-155°C, un potentiel de décomposition de 1180 J/g et une augmentation de pression de 200 bar/min.
- Une analyse thermique du dernier matériel rempli dans la cuve pour distillation montra, après avoir été réduit à ~5% de son volume initial, une exothermie au-dessus de 155°C avec un potentiel de décomposition de 870 J/g.
- Différents essais montrèrent que de hautes concentrations en nitrates dans la phase organique ne peuvent pas être atteintes sous des conditions habituelles. Seules l'adjonction de phase aqueuse puis la distillation de l'eau ainsi introduite permettent de mesurer de hautes concentrations en nitrates.
- Les alkyropyridines de la phase organique peuvent être transférées dans la phase aqueuse par adjonction d'acide nitrique.
- Une quantité anormale d'eau ne provenant pas de la réaction s'était assemblée dans la partie distillative finale de l'installation.

**6.3. Cause vraisemblable**

13 différentes hypothèses furent formulées. De celles-ci, seule une permettait une explication rationnelle et logique:

- La colonne dans laquelle la phase aqueuse était traitée (32.00) travaillant par instant à une trop haute température provoqua une surpression qui influença la manière de travailler du premier décanteur (34.00). De ce fait, une quantité anormale d'eau se trouva dans le système et le réservoir de neutralisation (29.00) fut rempli de phase aqueuse jusqu'au tuyau d'aération.
- Suite à des travaux d'assainissement

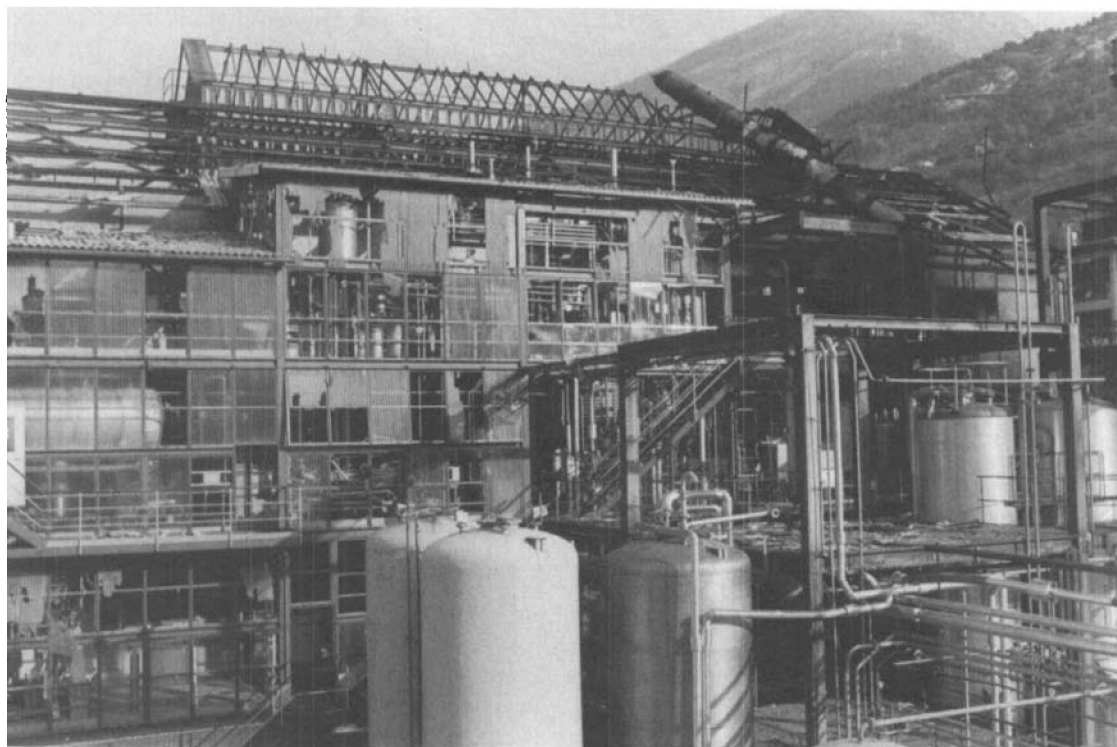


Fig. 2. Après l'explosion

en rapport avec l'application de l'OPair, les réservoirs de neutralisation (29.00) et de la colonne (36.00) étaient reliés par leur tuyau respectif d'aération.

- Par cette malheureuse combinaison, de grandes quantités de phase aqueuse et de ce fait également des sels de nitrate dissouts dans celle-ci furent introduits dans un système qu'ils ne pouvaient plus quitter jusqu'à la distillation finale où, enrichis et portés à haute température, ils se désintégrèrent avec une très grande libération d'énergie et augmentation de pression.
- Cette quantité anormale d'eau avait été constatée, mais la présence de tels sels n'étant pas connue, aucune correction importante ne fut apportée.



Fig. 3. Après l'explosion

### 7. Le déroulement de la procédure d'instruction

Les représentants du service scientifique de la police de la ville de Zurich acceptèrent l'explication technique.

Ils firent également exécuter auprès de l'école polytechnique fédérale de Zurich une recherche de littérature approfondie qui montra que de telles substances (nitrates d'alkylpyridine) étaient inconnues jusqu'à ce jour.

Au vu de ces faits, le juge d'instruction décida de stopper le processus d'instruction et exigea que les nouvelles connaissances acquises par les différentes recherches soient prises immédiatement en considération.

### 8. Enseignements et conséquences

Les enseignements peuvent être résumés de la manière suivante:

- L'emploi d'acide nitrique comme moyen de neutralisation de mélange organique est à éviter.
- Dans le cadre de travaux d'assainissement en rapport avec l'application de l'OPair, une conduite commune des tuyaux d'aération doit être bien étudiée.
- Dans le cas des distillations batch et semi-batch la composition et l'exothermie des résidus de queue de colonne doivent être connus.

- La qualité des modes opératoires doit être améliorée, celle des formulaires de protocole également.
- La localisation des chambres de commande doit être particulièrement bien étudiée pour assurer une protection optimale du personnel.
- Avant toute mise en route de nouveaux procédés ou après des changements importants, une analyse de risque est à exécuter. Les anciens procédés seront soumis à une analyse de risque jusqu'à fin juin 1996.