

Unité départementale de Rouen-Dieppe
1, rue Dufay
76100 Rouen

Rouen, le 13/02/2025

Rapport de l'Inspection des installations classées

Visite d'inspection du 22/01/2025

Contexte et constats

Publié sur  **GÉORISQUES**

TOYO INK EUROPE SPECIALTY CHEMICALS

Boulevard Dambourney
BP 4
76350 Oissel

Références : UDRD.2025.02.R.02
Code AIOT : 0005800345

1) Contexte

Le présent rapport rend compte de l'inspection réalisée le 22/01/2025 dans l'établissement TOYO INK EUROPE SPECIALTY CHEMICALS implanté Boulevard Dambourney - BP 4 - 76350 Oissel. Cette partie « Contexte et constats » est publiée sur le site internet Géorisques (<https://www.georisques.gouv.fr/>).

Les informations relatives à l'établissement sont les suivantes :

- TOYO INK EUROPE SPECIALTY CHEMICALS
- Boulevard Dambourney - BP 4 - 76350 Oissel
- Code AIOT : 0005800345
- Régime : Autorisation
- Statut Seveso : Seveso seuil bas
- IED : Oui

La société TOYO INK EUROPE SPECIALTY CHEMICALS est spécialisée dans la production de pigments hautes performances (notamment pour les écrans), la formulation d'encre (à jet d'encre) et le négoce de pigments de commodité.

Thèmes de l'inspection :

- AR - 7
- Risque incendie
- Risque surpression/projection

2) Constats

2-1) Introduction

Le respect de la réglementation relative aux installations classées pour la protection de l'environnement relève de la responsabilité de l'exploitant. Le contrôle des prescriptions réalisé ne se veut pas exhaustif, mais centré sur les principaux enjeux recensés et à ce titre, ne constitue pas un examen de conformité de l'administration à l'ensemble des dispositions qui sont applicables à l'exploitant. Les constats relevés par l'inspection des installations classées portent sur les installations dans leur état au moment du contrôle.

A chaque point de contrôle est associée une fiche de constat qui comprend notamment les informations suivantes :

- le nom donné au point de contrôle ;
- la référence réglementaire de la prescription contrôlée ;
- si le point de contrôle est la suite d'un contrôle antérieur, les suites retenues lors de la précédente visite ;
- la prescription contrôlée ;
- à l'issue du contrôle :
 - ◆ le constat établi par l'inspection des installations classées ;
 - ◆ les observations éventuelles ;
 - ◆ le type de suites proposées (voir ci-dessous) ;
 - ◆ le cas échéant la proposition de suites de l'inspection des installations classées à Monsieur le Préfet ; il peut par exemple s'agir d'une lettre de suite préfectorale, d'une mise en demeure, d'une sanction, d'une levée de suspension, ...

Il existe trois types de suites :

- « Faits sans suite administrative » ;
- « Faits avec suites administratives » : les non-conformités relevées conduisent à proposer à Monsieur le Préfet, des suites graduées et proportionnées avec :
 - ◆ soit la demande de justificatifs et/ou d'actions correctives à l'exploitant (afin de se conformer à la prescription) ;
 - ◆ soit conformément aux articles L. 171-7 et L. 171-8 du code de l'environnement des suites (mise en demeure) ou des sanctions administratives ;
- « Faits concluant à une prescription inadaptée ou obsolète » : dans ce cas, une analyse approfondie sera menée a posteriori du contrôle puis éventuellement une modification de la rédaction de la prescription par voie d'arrêté préfectoral pourra être proposée.

2-2) Bilan synthétique des fiches de constats

Les fiches de constats disponibles en partie 2-4 fournissent les informations de façon exhaustive pour chaque point de contrôle. Leur synthèse est la suivante :

Les fiches de constats suivantes font l'objet d'une proposition de suites administratives :

N°	Point de contrôle	Référence réglementaire	Proposition de suites de l'Inspection des installations classées à l'issue de la <u>présente</u> inspection ⁽¹⁾	Proposition de délais
1	Domaine de fonctionnement sur des procédés	Arrêté Préfectoral du 12/03/2021, article 8.5.3	Demande de justificatif à l'exploitant	15 jours
2	liste de mesures des maîtrise des risques	Arrêté Préfectoral du 12/03/2021, article 8.5.1	Demande de justificatif à l'exploitant, Demande d'action corrective	15 jours

(1) s'applique à compter de la date de la notification de l'acte ou de la date de la lettre de suite préfectorale

2-3) Ce qu'il faut retenir des fiches de constats

L'exploitant réalisera des études complémentaires sur la stabilité des réactions et des produits mis en oeuvre, ainsi que l'adéquation des barrières avec les risques réactionnels, dans le cadre du réexamen et de la mise à jour de son étude de danger attendu pour **le 31/03/2025**.

De plus, l'exploitant:

- transmettra les derniers rapports de maintenance des disques de rupture des équipements du bâtiment 21 **avant le 28/02/2025**;
- transmettra le rapport de sécurité de la réaction d'oxydo-réduction **avant le 28/02/2025**;
- procèdera à l'indépendance de deux sondes de température **avant le 31/03/2025**;

2-4) Fiches de constats

N° 1 : Domaine de fonctionnement sur des procédés

Référence réglementaire : Arrêté Préfectoral du 12/03/2021, article 8.5.3
Thème(s) : Risques accidentels, Risque d'emballement thermique
<p>Prescription contrôlée :</p> <p>L'exploitant établit, sous sa responsabilité les plages de variation des paramètres qui déterminent la sûreté de fonctionnement des installations. L'installation est équipée de dispositifs d'alarme lorsque les paramètres sont susceptibles de sortir des plages de fonctionnement sûr.</p>
<p>Constats :</p> <p>L'inspection a choisi par sondage de vérifier la prise en compte du risque d'emballement thermique et de la perte de contrôle d'une réaction dans 4 réacteurs de trois unités différentes, si après nommés réacteurs 1, 2, 3 et 4. La méthodologie utilisée pour évaluer le risque d'emballement réactionnel est celle des diagrammes de Stoessel, issue de l'ouvrage "Thermal Safety of Chemical Processes", Second Edition, de F. Stoessel (2020). Cette méthodologie vise à déterminer la probabilité d'apparition d'une réaction secondaire indésirable en moins de 24 h en cas de perte de contrôle de la réaction ou du refroidissement.</p>

Selon l'étude de danger de l'exploitant, la réaction de condensation ayant lieu dans le réacteur 1 est de classe de criticité 4 d'après les diagrammes de Stoessel, c'est-à-dire qu'en cas de perte de contrôle de la réaction et de son refroidissement, la montée en température peut déclencher une seconde réaction indésirable en moins de 24h. Cependant, pour une réaction de classe 4, la température d'ébullition du mélange est inférieure à la température d'apparition de la réaction secondaire en 24h. Ainsi, l'exploitant a mis en place un condenseur afin de limiter la température dans le réacteur à la température d'ébullition du mélange en cas de perte de contrôle. Le condenseur est valorisé par l'exploitant comme une mesure de maîtrise des risques (MMR).

Cependant, d'après les données issues du dossier de sécurité de cette réaction de 2005, cette réaction serait de classe de criticité 5, c'est-à-dire que la température d'ébullition du mélange est supérieure à la température de survenue d'une réaction secondaire en moins de 24h. Dans ce cas, seules une neutralisation de la réaction ou un refroidissement important externe permettent d'éviter un emballement réactionnel.

L'exploitant a déclaré que l'étude de sécurité, datant de 2005, était probablement majorante compte tenu des conditions réelles de synthèse. Une réévaluation des températures de décomposition est envisagée afin d'avoir des données plus représentatives du procédé.

Commentaire n° 1 : L'inspection considère, au vu du dossier de sécurité des procédés présenté, que la réaction est de classe de criticité 5 sur le diagramme de Stoessel. A défaut d'une nouvelle étude de sécurité des procédés, l'exploitant devra considérer cette classe de criticité dans la notice de réexamen et la mise à jour de son étude de danger attendue **pour fin mars 2025**, ainsi que dans le choix des MMR visant à empêcher l'éclatement du réacteur.

Le procédé ayant lieu dans le réacteur 2 consiste en une réaction avec un réactif chloré, dont les produits de réaction sont un intermédiaire réactionnel utile au procédé, et du HCl. La production d'HCl peut être accélérée en cas d'exothermicité ou d'erreur dans les débits d'introduction des réactifs. Selon le dossier de sécurité des procédés et l'étude de danger, cette réaction est de classe 1 sur le diagramme de Stoessel, c'est-à-dire qu'en cas de perte de contrôle de la réaction ou de son système de refroidissement, la température maximale pouvant être atteinte est inférieure à la température d'ébullition du mélange et à la température de survenue d'une réaction secondaire en moins de 24h. Les événements du réacteur 2 sont dirigés vers un scrubber à la soude afin de neutraliser le HCl. Ce scrubber, dimensionné pour un ancien procédé pouvant générer de fortes quantités de HCl, a été récupéré pour le procédé actuel, censé générer moins de HCl. L'étude de danger et le dossier de sécurité des procédés retranscrivent cependant difficilement la quantité et le débit d'HCl pouvant être émis : en effet, le volume de gaz pouvant être émis en cas de conversion totale du réactif chloré en HCl diffère grandement du volume de gaz mesuré lors d'une réaction de décomposition selon le dossier de sécurité des procédés. De plus, l'absence de donnée sur la vitesse d'émission de ces gaz ne permet pas de déterminer le débit maximal instantané de gaz pouvant être émis. L'exploitant a déclaré qu'il allait évaluer l'adéquation entre le débit maximal d'HCl pouvant être dégagé et le débit maximal de gaz pouvant être supporté par le scrubber.

Commentaire n° 2 : bien que le scrubber semble correctement dimensionné pour le procédé, il apparaît difficile avec les données disponibles de déterminer le débit maximal de HCl pouvant être dégagé en cas d'incident. L'exploitant précisera le débit maximal de gaz pouvant être rejeté en situation incidentelle et conclura sur l'adéquation du scrubber dans la notice de réexamen et la mise à jour de son étude de danger.

Le réacteur 3 est le siège d'une réaction d'oxydo-réduction pouvant être fortement exothermique. Or, les données présentées sur le risque d'emballement sont discordantes entre l'étude de danger et l'analyse des risques par méthode HAZOP liée à cette réaction, en particulier la température d'apparition d'une réaction secondaire en moins de 24h. Ainsi, l'étude de danger prévoit que cette réaction serait toujours de classe de criticité 3 (température de maximale réaction supérieure à la température d'ébullition du mélange, mais aucune réaction secondaire n'est attendue en moins de 24h), alors que l'HAZOP prévoit une réaction de classe 4 si les réactifs sont introduits trop rapidement, s'il y a une perte de l'agitation ou s'il y a une défaillance de la régulation de la température.

Demande n° 1 : l'exploitant transmettra à l'inspection le rapport de sécurité des procédés de la réaction ayant lieu dans le réacteur 3, ainsi que les valeurs de température issus de cette étude permettant de classer cette réaction dans le diagramme de Stoessel **avant le 28 février 2025**.

Un intermédiaire réactionnel, un azoture, est synthétisé en batch dans le réacteur 4 avant de le faire réagir dans ce même réacteur. La synthèse de cet azoture correspond à une réaction de classe 1 (pas d'atteinte d'une réaction secondaire en cas de perte de contrôle). Les azotures désignent une famille de molécules dont plusieurs membres présentent une instabilité ou un caractère détonant sous certaines conditions. Or, ni l'étude de danger, ni le dossier de sécurité des procédés ne donnent d'information sur les propriétés physico-chimiques ou sur la possible réactivité de cette molécule. L'exploitant a indiqué que les azotures sont généralement stables lorsqu'ils sont en solution dans de l'eau, ce qui est le cas dans le réacteur. Seule la forme sèche serait instable, par exemple lors d'un épandage avec séchage de la nappe.

Commentaire n° 3 : l'exploitant intégrera dans sa mise à jour de son étude de danger une description de l'azoture tel que ses mentions de danger, sa réactivité/inflammabilité et sa stabilité dans les conditions de fin de synthèse - en solution dans l'eau.

Type de suites proposées : Avec suites
Proposition de suites : Demande de justificatif à l'exploitant
Proposition de délais : 15 jours

N° 2 : liste de mesures de maîtrise des risques

Référence réglementaire : Arrêté Préfectoral du 12/03/2021, article 8.5.1
Thème(s) : Risques accidentels, Mesures de maîtrise des risques
Prescription contrôlée : L'exploitant rédige une liste des mesures de maîtrise des risques (MMR) identifiées dans son étude de dangers et des opérations de maintenance qu'il y apporte.
Constats : Les réacteurs 1, 2 et 3, ainsi que l'unité de distillation sont équipés de disques de rupture et de capteurs de pression contre les phénomènes de surpression. L'exploitant a déclaré procéder au remplacement des disques de rupture tous les 5 ans, et à la vérification de la chaîne d'alarme des capteurs tous les ans. Les échéances relatives à ces équipements de sécurité sont consignés sous format papier et dans le système informatisé de gestion de la maintenance (GMAO) du site. L'inspection a constaté l'adéquation entre les dates de changement de disque de rupture et de contrôle des capteurs avec l'échéancier de l'exploitant. Cependant, des échéances de remplacement de disques apparaissent comme discordantes entre le registre papier et la GMAO pour les réacteurs du bâtiment 21, attribué à des interventions mal tracées dans les registres papier. En particulier pour un des réacteurs, qui est un équipement sous pression devant être requalifié tous les 6 ans, le registre papier prévoit un remplacement du disque pour 2024 alors que la GMAO prévoit une échéance à avril 2025. L'exploitant a indiqué que les fiches d'intervention sont systématiquement rentrées dans la GMAO, qui calcule ensuite la prochaine échéance. Ainsi, la véritable date d'échéance pour le remplacement de ce disque serait en avril 2025. <u>Demande n° 2 :</u> l'exploitant transmettra <u>avant le 28 février 2025</u> les dernières fiches de maintenance des disques de rupture des équipements du bâtiment 21, ainsi que les prochaines date de leur remplacement. Le réacteur 1, dont l'éclatement peut engendrer des phénomènes dangereux sortant du site, est équipé de deux capteurs de température haute, toutes deux considérées comme des mesures de maîtrise des risques (MMR) de niveau de confiance 2. Cependant, ces deux capteurs agissent sur la même vanne. Ainsi, ces deux MMR ne sont pas indépendantes, car la défaillance de la vanne entraînerait la défaillance en simultané des deux capteurs. L'exploitant a déclaré planifier l'installation d'une deuxième vanne en série afin que les deux capteurs de température haute soient indépendants. <u>Demande n° 3 :</u> l'exploitant procédera à l'indépendance des deux MMR <u>avant le 31 mars 2025</u> . <u>Commentaire n° 4 :</u> Comme indiqué dans le point de contrôle n°1, le condenseur n'est pas considéré par l'inspection comme étant une MMR, étant donné qu'elle ne permet pas d'empêcher la survenue d'un emballement de réaction en moins de 24h. Cette barrière permet toutefois de limiter la cinétique d'emballement. Par ailleurs, il est à noter que malgré la décotation en tant que barrière du condenseur, le scénario d'éclatement du réacteur 1 demeure à une probabilité d'occurrence E dans la matrice MMR sous réserve de la mise en place effective de la deuxième vanne.

En cas de surpression au sein du réacteur 1, son contenu est dirigé vers un pot-flash afin de récupérer les phases liquides/solides, puis les phases gazeuses passent par un pare-flamme avant d'être rejeté à l'extérieur sur le toit du bâtiment 20.

Les réacteurs 2, 3 et 4 ne disposent pas de MMR, les scénarios accidentels générés par ces réacteurs ne sortant pas des limites du site.

Les événements du réacteur 4 sont directement rejetés à l'atmosphère, la réaction se faisant en réacteur ouvert dans un milieu aqueux. Le phénomène de surpression n'est pas attendu, mais celui de débordement est possible, entre autres si l'azoture n'a pas été entièrement consommé lors des réactions suivantes et que le milieu est chauffé par la suite, ce qui pourrait provoquer un dégagement de diazote. L'exploitant a indiqué réaliser des chromatographies sur couche mince pour vérifier l'absence de l'azoture après réaction de celui-ci avant de lancer des phases de chauffe.

Les réacteurs 2 et 3 disposent néanmoins d'un disque de rupture en cas de surpression. En cas d'éclatement de leur disque de rupture, leur contenu est dirigé à l'extérieur du bâtiment, dans le site sans toucher d'équipements ou de rack de tuyauterie.

Type de suites proposées : Avec suites
Proposition de suites : Demande de justificatif à l'exploitant, Demande d'action corrective
Proposition de délais : 15 jours