



Explosion et incendie suite à la formation indésirée de l'azoture d'hydrogène (HN₃)

Une explosion s'est produite dans une unité de fabrication de composés pharmaceutiques suite à la formation et à l'accumulation d'un composé explosif. La réaction chimique à la base de la formation du composé explosif n'était pas suffisamment connue de l'entreprise avant l'enquête d'accident.

L'explosion a détruit les parties faibles du réacteur et un incendie s'est propagé dans la salle à cause de la présence d'un liquide de refroidissement qui était combustible. L'accident n'a pas causé de blessé mais des mesures de confinement furent mises en œuvre au niveau des populations voisines. Vu les dommages sur le bâtiment, la production fut interrompue pendant plusieurs mois.

Relation des faits

Description de l'installation

La réaction a pour but de produire un azoture hydraté au sein d'un réacteur batch à pression atmosphérique. Le produit fini est fabriqué en chauffant de l'oxazoline en présence d'azoture de triméthylsilyle (TMSA) et d'un solvant protique (t-butanol). Une fois mélangés, les produits sont chauffés progressivement pour atteindre une température de 82°C. La température est alors stabilisée pendant plusieurs heures jusqu'à la fin de la réaction. La température et la pression sont contrôlées durant toute la réaction.

Vu que la température est très proche du point d'ébullition du solvant, les vapeurs sont canalisées vers un condenseur pour y être liquéfiées. Les liquides sont ensuite renvoyés vers le réacteur à une température de 46°C. Le réacteur à double enveloppe est inerté à l'azote. Sa paroi interne est émaillée et les canalisations sont réalisées en verre en vue d'éviter la formation d'azotures métalliques explosifs.

Origine et description de l'accident

La réaction chimique avait déjà été réalisée de très nombreuses fois sans accident depuis de nombreuses années. Néanmoins, la cinétique de la réaction n'était pas totalement connue. On pensait que l'utilisation de TMSA ne pouvait pas conduire à un accident contrairement à d'autres azotures connus pour leur danger de décomposition explosive. On pensait que le TMSA réagissait directement avec l'oxazoline pour former le produit fini. Le solvant était considéré comme un simple catalyseur.

L'enquête de l'accident (aidée par des études en laboratoire avec une technologie récente) a permis de mieux comprendre la cinétique de la réaction. En plus de la réaction connue, une autre réaction peut se réaliser en parallèle, notamment la réaction du TMSA avec le solvant qui est à l'origine de la formation de l'azoture d'hydrogène (HN₃ ou acide azothydrique). Il s'agit d'un composé connu pour sa toxicité, son instabilité et son caractère explosif. Sous forme liquide, il peut être à l'origine d'une explosion lorsqu'il est par exemple soumis à des vibrations ou des chocs. La teneur en HN₃ en phase gazeuse n'était pas contrôlée au sein de la réaction, bien que l'entreprise avait déjà constaté dans le passé sa présence en faibles quantités dans le cadre de la surveillance sur le lieu de travail mais pas en tant que produit de réaction à proprement parler. On avait conclu que la présence de HN₃ provenait d'une réaction entre le TMSA et l'humidité ambiante.

La réaction produisant le HN₃ est assez lente. Une fois formé, il réagit rapidement avec l'oxazoline pour former le produit fini, ce qui évite son accumulation dans le réacteur.

Pour des raisons inconnues, la solution d'oxazoline utilisée dans le batch accidentel n'était pas totalement identique à celles des batchs précédents. L'enquête réalisée suite à l'accident

indique que la teneur en sels de potassium en solution dans le produit était bien plus élevée que précédemment. Des tests ont été effectués pour déterminer l'impact de la plus forte teneur en potassium dans le réacteur et les résultats indiquent qu'il augmente fortement la vitesse de réaction produisant le HN3. Par contre, il n'a pas d'impact sur la vitesse de réaction mettant en jeu le HN3 et l'oxazoline. La production de HN3 étant plus grande que sa consommation, celui-ci a pu s'accumuler dans l'installation.

Vu que la température du réacteur est supérieure à la température d'ébullition du HN3 (36°C), celui-ci s'est évaporé et a été envoyé vers le condenseur. Là, il a été liquéfié et une partie de celui-ci est probablement restée bloquée sous forme liquide à un point froid du système de condensation. L'enquête a montré que quelques dizaines de grammes de HN3 étaient suffisants pour provoquer l'explosion. Un choc ou des vibrations dans le système étaient suffisants pour initier l'explosion. Alors que le réacteur n'a pas été endommagé, les parois en verre des conduites n'ont pas résisté à l'explosion et le contenu de celles-ci a pu s'écouler dans la salle. Les déformations mesurées sur les débris de l'explosion indiquent que ceux-ci ont été soumis à une forte surpression interne.

L'explosion est également à l'origine de l'ignition des produits libérés en dehors du réacteur (t-butanol) et de l'agent réfrigérant du condenseur. Ce dernier, bien que non classé comme inflammable, disposait d'un point éclair suffisamment bas pour lui permettre d'alimenter l'incendie initié par l'explosion. Cet agent réfrigérant a continué à être pompé vers le circuit endommagé durant l'incendie.

En effet, vu que le circuit contenant l'agent réfrigérant était endommagé, le liquide a encore pu s'écouler durant un certain temps (30 minutes max). L'écoulement a été arrêté grâce à la présence d'une détection de niveau bas dans le réservoir du réfrigérant. Compte tenu de la différence de niveau entre le niveau de travail et le niveau bas, l'écoulement du liquide ne s'est pas arrêté tout de suite. Le feu a donc pu être entretenu par cet apport de liquide. Les dégâts se sont surtout limités au compartiment où se trouvait le réacteur. Aucun système automatique n'était présent pour stopper son arrivée en cas de fuite ou d'incendie. Le feu s'est ainsi propagé tout autour du réacteur et a endommagé le bâtiment. Les dégâts du bâtiment sont d'ailleurs essentiellement causés par le feu. L'explosion en elle-même a fait surtout des dégâts sur la verrerie de l'installation mais a également arraché les panneaux métalliques de la façade du bâtiment où se trouvait le réacteur. Il s'agissait de panneaux spécialement conçus pour limiter les conséquences d'une explosion.

Leçons

- La réaction chimique, bien que mise en œuvre depuis de nombreuses années, n'était pas connue dans son ensemble avant l'accident. Il était dès lors difficile de déterminer ses dangers et de mettre en œuvre des moyens suffisants pour éviter un accident. Toute réaction chimique doit être étudiée en détails avant sa mise en œuvre dans une installation de production, en vue d'en déterminer tous les risques.
- Le mélange du TMSA et d'un solvant protique peut être à l'origine de l'apparition de HN3 sous certaines conditions. Ce composé, lorsqu'il est sous forme liquide, peut être à l'origine d'une explosion par simple choc. Il est nécessaire de contrôler sa concentration lors des réactions chimiques. En plus de la surveillance de sa concentration au niveau du lieu de travail (toxicité pour l'homme), l'entreprise a aussi décidé d'installer des détecteurs de HN3 dans la phase gazeuse. En fonction de la concentration mesurée, le système va lancer une alerte ou même stopper la réaction. Un chauffage des points critiques (points froids, points bas,...) a également été mis en place pour éviter au maximum que le HN3 ne puisse se liquéfier et présenter un risque accru d'explosion.
- La teneur en sels de potassium augmente sensiblement la vitesse de production de HN3 alors qu'elle n'a pas d'impact majeur sur la vitesse de consommation de celui-ci. Cela favorise l'accumulation de ce produit instable lors de la réaction. Pour écarter ce danger, un contrôle de la concentration en potassium doit être réalisé avant chaque batch. Vu le nombre important d'impuretés présentes dans les matières premières, l'entreprise a décidé de mettre en œuvre une méthode de suivi de tendance des échantillons (Statistical Process Control) en vue de vérifier au cours du temps si ceux-ci restent stables et si les réactions restent bien dans une courbe normale.

- Dans la mesure du possible, il est bon de supprimer les dangers à la source. Si possible, on essaiera de remplacer les produits dangereux par des produits non ou moins dangereux. Dans cet exemple, l'utilisation d'un liquide non inflammable (mais avec un point éclair suffisamment bas en cas d'incendie) comme agent réfrigérant n'était peut-être pas obligatoire. En cas d'impossibilité de remplacement, il faut alors veiller à prendre des mesures en vue de maîtriser suffisamment les risques. Une détection rapide d'une fuite de l'agent réfrigérant et/ou la détection de l'incendie auraient par exemple pu couper automatiquement l'alimentation du liquide (si cela n'entraîne pas de risques supplémentaires) ce qui aurait fortement limité l'étendue de l'incendie.

Cette note est publiée dans la série "Leçons tirées des accidents". Des incidents et accidents survenus dans des entreprises Seveso belges et enquêtés par la Division du contrôle des risques chimiques sont décrits dans cette série. L'objectif de ces notes est de mettre à disposition pour un grand public les leçons tirées de ces incidents et accidents.

Cette note a été rédigée en collaboration avec l'entreprise où l'incident ou l'accident a eu lieu. Pour des raisons de vie privée et de confidentialité, les données rendant l'identification de l'entreprise concernée possible et qui ne sont pas nécessaires pour la clarté des leçons, n'ont pas été reprises (telles que le lieu et la date de l'accident, certaines données spécifiques de l'installation).

Vous trouverez plus de "Leçons tirées des accidents" et d'informations sur la prévention des accidents majeurs sur: www.emploi.belgique.be/drc

Cette note peut être distribuée librement à condition qu'il s'agisse de la note entière.
Deze nota is ook verkrijgbaar in het Nederlands.

Référence: CRC/ONG/039-F
Editeur responsable: SPF Emploi, Travail et Concertation sociale
Rédaction clôturée le 8 février 2012