

Perte de contrôle d'une réaction chimique dans une usine pharmaceutique

19 septembre 2017

Aramon (Gard)
France

Chimie
Organomagnésien
Réaction
exothermique
Disque de rupture
Qualification

LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

Le site :

La société, basée sur la commune d'ARAMON dans le Gard, est spécialisée dans la fabrication de principes actifs pour l'industrie pharmaceutique. L'usine, exploitée depuis 1973, dispose de 23 réacteurs d'une capacité totale de 100 m³, pour la mise en œuvre de réactions chimiques diverses (bromation, hydrogénation, cristallisation...). Elle compte 130 employés.

Le site est situé en bordure du RHONE et est éloigné des premières habitations. Il est classé SEVESO seuil bas.



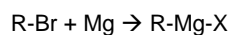
L'unité impliquée :

L'événement s'est déroulé au sein d'un atelier qui se compose :

- d'un réacteur de 4000 l en inox avec double enveloppe, dans lequel est fabriqué un organomagnésien,
- d'un jaugeur de 300 l,
- d'un condenseur et post-condenseur,
- de récipients pour récupération des distillats,
- de lignes de mise sous vide (vide abattage et pompe à vide),
- d'une ligne d'évent reliée à une cuve d'abattage puis à l'unité de traitement des COV, toutes équipées de clapets anti-retour.

L'ensemble des équipements est protégé par un disque de rupture taré à 0.4 bar.

Le réacteur impliqué est celui où se déroule la synthèse de l'organomagnésien. Cette synthèse est effectuée sous atmosphère inerte, et fait réagir un organo-bromé sur du magnésium, en solution dans du tétrahydrofurane (THF), et est basée sur l'équation suivante :



La synthèse débute par une amorce issue du lot précédent. L'ajout d'une fraction de para-bromo-n,n dyméthylaniline (PBDMA) dans la solution permet de démarrer la réaction de synthèse du magnésien. Cette synthèse est fortement exothermique mais est lente à démarrer.

Les signes d'un démarrage sont :

- l'apparition de mousse ou d'une légère ébullition,
- une élévation de température de 25°C à 34°C,
- un léger reflux.

Dès que la réaction se produit, le PBDMA est versé petit à petit à partir du jaugeur à une température entre 21 et 24°C pendant une durée de 5 heures. La présence d'un opérateur est indispensable pour vérifier les variations de pression et température et réguler l'introduction du réactif.

L'ACCIDENT, SON DÉROULEMENT, SES EFFETS ET SES CONSÉQUENCES

L'accident :

L'incident débute un samedi midi au moment où un nouveau batch de fabrication d'un organomagnésien est démarré. A ce moment, un opérateur à la fin de son poste charge, dans la solution de magnésium et THF, une quantité d'amorce de 3.8 kg au lieu de 21 kg, ayant confondu la quantité technique 100 % avec la quantité en solution à 18 % indiquée dans la procédure.

En début d'après-midi, l'opérateur du poste suivant continue la synthèse de l'organomagnésien sans savoir que la quantité d'amorce chargée est insuffisante. Il charge la quantité de PBDMA (composé bromo-organohalogéné) indiquée dans la procédure mais excédentaire par rapport à la quantité d'amorce présente. Ne décelant pas de démarrage de la synthèse du magnésien (absence d'exothermie) après la 1ère coulée fixée à 36 l, il ajoute à nouveau 36 l de solution de PBDMA comme prévu dans la procédure, mais sans prévenir son encadrement. Il constate un léger bouillonnement et attend une évolution de la température pendant 45 minutes. Observant toujours le bouillonnement du milieu, il continue de verser graduellement le réactif 10 l par 10 l jusqu'à 500 l, en attendant toujours entre chaque versement, une élévation de la température telle que prévue lors du démarrage de la réaction.

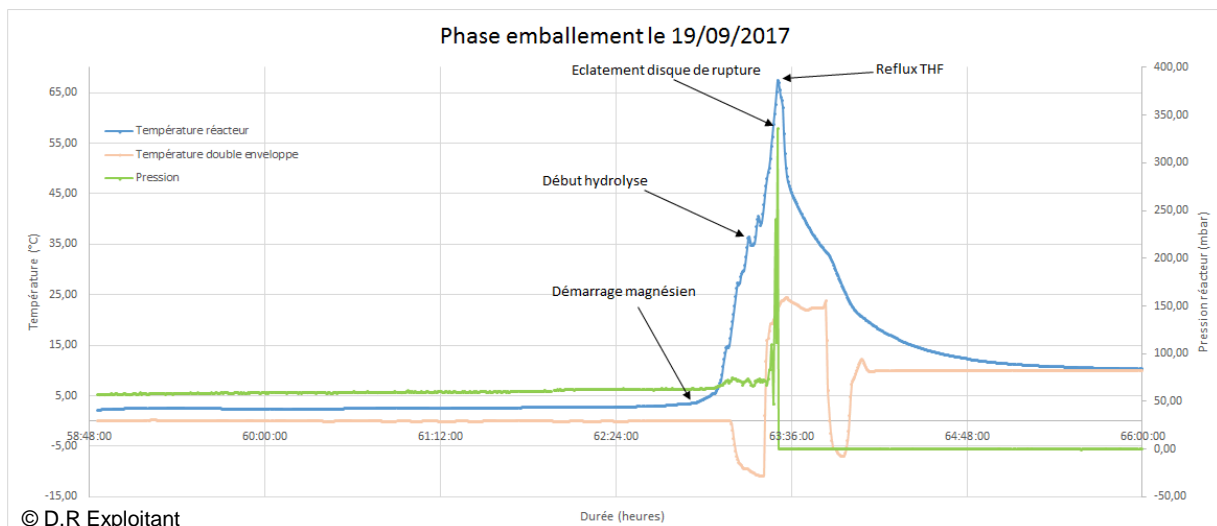
En l'absence d'exothermie, il prévient finalement le cadre d'astreinte en fin d'après-midi. Ce dernier fait stopper l'introduction du réactif et abaisse la température du milieu réactionnel jusqu'à 0°C, avec agitation lente. Le refroidissement permanent du réacteur par une double enveloppe permet d'évacuer l'énergie et d'éviter un emballement de la réaction. A 0°C, la réaction est stoppée. Le mélange fera l'objet d'un retraitement ultérieur. Rien ne se passe durant 72 h, pendant lesquelles l'exploitant réfléchit à une solution pour récupérer le mélange.

Le mardi matin, à 9h20, une élévation rapide de la température dans le milieu réactionnel est constatée. A ce moment, le personnel présent sur l'atelier procède au noyage à l'eau du mélange dans le réacteur afin de maîtriser la température. Le milieu en cours d'hydrolyse provoque une forte ébullition. La pression dans le réacteur augmente jusqu'à l'éclatement du disque de rupture (taré à 0,4 bars). L'évacuation de la pression se fait par la cheminée du toit de l'atelier.

A 9h30, par précaution, le POI est déclenché et l'atelier évacué. Les opérateurs poursuivent l'introduction d'eau. L'ébullition diminue rapidement jusqu'à s'arrêter. Le milieu est stabilisé à 10°C avec agitation lente dans le réacteur.

Le POI est levé à 9h35. Aucune conséquence n'est constatée. Il n'y a pas eu de rejet dans l'atmosphère du milieu réactionnel.

L'exploitant réalise une communication à chaud auprès des équipes de production pour informer de la situation ayant conduit au déclenchement du POI.







Les conséquences :

L'exploitant subit des pertes de production liées au noyage du batch en cours de fabrication dans le réacteur. Environ 2000 litres de mélange THF, amorce, PBDMA, et eau de noyage ont été vidangés du réacteur et filtrés. Les boues ont été envoyées en incinération en externe et les effluents filtrés ont été traités sur la station d'épuration des eaux résiduaires du site. Il n'y a pas eu d'impact sur le réacteur en lui-même. Il a été remis en service après nettoyage, séchage et remplacement du disque de rupture.

Échelle européenne des accidents industriels :

En utilisant les règles de cotation des 18 paramètres de l'échelle officialisée en février 1994 par le Comité des Autorités Compétentes des Etats membres pour l'application de la directive 'SEVESO' et compte-tenu des informations disponibles, l'accident peut être caractérisé par les 4 indices suivants :

	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

La substance en jeu est classée SEVESO avec un seuil à 50 T. Il n'y a pas eu de produit relâché. L'indice relatif aux matières dangereuses relâchées est donc de 1 (cf. paramètre Q1).

Aucune conséquence humaine et sociale ni environnementale n'est observée. Il n'y a pas de données disponibles concernant les conséquences économiques.

Les paramètres de ces indices et leur mode de cotation sont disponibles à l'adresse : <https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/en-cas-daccident/echelle-europeenne-des-accidents-industriels/>

L'ORIGINE, LES CAUSES ET LES CIRCONSTANCES DE L'ACCIDENT

1- Une procédure ambiguë menant à une erreur opératoire :

L'incident trouve son origine dans l'opération en cours dans un réacteur, qui était non conforme aux spécifications de fabrication. A son poste de travail, l'opérateur dispose d'une feuille de fabrication sur laquelle est reportée chaque action à réaliser. La feuille précisait la quantité à charger :

« 3.8 kg à 100% au coefficient 1 et 3.8 kg (100%)/0.18 = 21 kg de solution ».

Malgré son expérience, l'opérateur, en fin de poste, a mal interprété cette consigne dont la rédaction pouvait porter à confusion.

2- Un défaut de communication :

L'opérateur du poste suivant n'avait pas connaissance de la quantité d'amorce 5 fois plus faible qu'attendu : la fiche de fabrication prévue pour ces opérations a été utilisée par le premier opérateur, correctement remplie et transmise d'après l'exploitant. La communication s'est révélée insuffisante entre les 2 opérateurs.

3- Une absence de point d'arrêt de l'opérateur pour rattraper l'erreur :

La procédure prévoit la possibilité d'ajouter du réactif si la réaction ne démarre pas. Il faut, dans ce cas, l'accord de la hiérarchie. Etant donné la faible disponibilité de la hiérarchie ce jour-là (week-end), à chaque ajout de réactif (PBDMA) effectué, le 2^e opérateur a attendu une évolution de la température entre chaque versement, et a toujours observé un léger bouillonnement dans le réacteur, un des signes de démarrage. Il a ainsi continué à introduire du réactif pensant que la réaction allait démarrer. Il n'aurait, de toute manière, pas été possible de rectifier la quantité d'amorce après l'introduction du réactif.

Un cycle de fabrication dure en moyenne 5 à 6 heures. Voyant que la réaction ne démarrait finalement pas en fin d'après-midi, l'opérateur qui a introduit trop de réactifs, a prévenu le cadre d'astreinte.

4- Une prise de décisions appropriée ayant permis de limiter les conséquences :

La situation réactionnelle du mélange obtenue par les opérateurs au cours de cette synthèse (peu d'amorce, beaucoup de réactif) n'avait pas été envisagée par l'exploitant dans une consigne.

Le mélange a été maintenu à 0°C car la réaction de synthèse d'organomagnésien était connue comme non possible à cette température. Cette décision, prise par le responsable d'atelier, a permis finalement de stopper la réaction, qui au vu des quantités de réactifs introduites, n'était pas exploitable.

L'anomalie de démarrage de la réaction (manque d'amorce) a été identifiée rapidement d'après l'analyse de la feuille de fabrication et la pesée du fût d'amorce.

5- Une perte de contrôle de la réaction totalement imprévue :

D'après l'exploitant, la réaction, fortement exothermique, s'est produite 72 heures après avoir « gelé » le mélange, car les réactifs (amorce + PBDMA) étaient bien présents dans le mélange et ont fini par réagir ensemble. Le refroidissement à l'eau glycolée dans la double enveloppe du réacteur devait permettre de stopper la réaction qui a finalement eu lieu. Le démarrage de la réaction a provoqué la montée rapide en température.

A une température supérieure à 35°C, le noyage du réacteur à l'eau a provoqué une réaction d'hydrolyse, l'organomagnésien s'est décomposé en hydroxyde de magnésium et hydroxyde de brome avec une forte accumulation d'énergie et de chaleur, ce qui a provoqué la montée en pression et la rupture du disque du réacteur.

La modélisation des perturbations et causes ayant mené à l'incident est disponible en annexe de la présente fiche.

LES SUITES DONNÉES

Cet événement a fait l'objet d'une visite de l'inspection des installations classées sur site, qui a permis de constater les actions immédiates réalisées par l'exploitant. Afin d'éviter ce type d'accident, l'exploitant a notamment :

- modifié la feuille de fabrication afin de supprimer tout risque de mauvaise interprétation et clarifier les quantités de réactifs à charger ;
- instauré des audits de respect des procédures de fabrication ;
- mis à jour les procédures de qualification du personnel de production.

L'inspection a demandé à l'exploitant d'assurer un suivi de ces actions, notamment à travers les procédures de son SGS. En effet, bien que le site ne soit que SEVESO seuil bas, son arrêté préfectoral d'autorisation prévoit la mise en place d'un SGS.

LES ENSEIGNEMENTS TIRÉS

Après les actions immédiates réalisées, l'exploitant a procédé à des actions correctives à plus long terme.

1- Formation et qualification des opérateurs :

L'exploitant dispose de référentiels et de procédures de formation et qualification des personnels en atelier. Il avait mis en place un système d'« accréditation » interne du personnel pour réaliser les synthèses d'organomagnésiens.

Après le passage en organisation en 5*8 en août 2016 et l'augmentation du nombre de synthèse à réaliser, l'augmentation du nombre de personnes amenées à réaliser ces synthèses et l'absence d'incident avaient conduit l'exploitant à abandonner ces « accréditations » et à banaliser ces réactions, pourtant très exothermiques.

A la suite de cet incident, l'exploitant a remis en place les accréditations. La synthèse d'organomagnésien est une réaction délicate, qui nécessite un savoir-faire spécifique, notamment pour le démarrage de la réaction. L'exploitant a mis à jour ses procédures pour renforcer la qualification du personnel et assurer un suivi des personnes « accréditées ». L'encadrement de la conduite de ces réactions n'est fait que par des personnes très expérimentées. Un recueil de bonnes pratiques pour la synthèse d'organomagnésiens a également été mis en place.

2- Etude de criticité et planification :

Depuis cet incident, l'exploitant a analysé l'ensemble des réactions de synthèse réalisées sur le site. Il a mis en place un système de cotation des réactions afin de renforcer la formation suivant le niveau obtenu et définir quelles opérations pouvaient être réalisées en journée, de nuit et le week-end selon leur criticité. Il est maintenant interdit de lancer les réactions de synthèse d'organomagnésiens le soir et le week-end. Elles ne peuvent être lancées qu'en début de poste afin d'avoir un suivi complet de son déroulement par la même équipe.

3- Révision de l'analyse de risque et amélioration du niveau de sécurité :

A la suite de cet incident, l'exploitant a mis en place une revue détaillée des synthèses d'organomagnésiens afin d'établir des standards de fabrication et de réaction face aux éventuelles anomalies rencontrées, applicables à l'ensemble des usines du groupe concernées.

Pour cela, un groupe de travail a été mis en place depuis fin 2017. Ce groupe a réalisé l'HAZOP (Hazard Operability analysis, analyse de risques) de la réaction de synthèse qui a notamment permis de :

- refondre la fiche de fabrication avec mise en place de points d'arrêts pour les opérateurs lors de la préparation et le démarrage de la réaction. Par exemple, une check-list est prévue pour valider ou non le démarrage de la réaction de synthèse ;
- mettre en place des fiches reflexes en cas de non-démarrage ;
- émettre des recommandations pour faire évoluer le procédé. Par exemple, limitation du volume de réactif introduit par la mise en place d'une barrière technique sur le jaugeur, et recherche d'autres barrières pour le suivi des réactions sur les paramètres clés : température, pression, aspect visuel (bullage...). La barrière humaine reste indispensable étant donné la spécificité des réactions de synthèse de magnésiens. C'est pourquoi, l'exploitant renforce le partage d'expérience et la montée en compétence des opérateurs. Des sensibilisations sont réalisées auprès des opérateurs pour présenter et expliquer les nouvelles fiches de fabrication et les fiches reflexes.

Les réflexions menées au sein du groupe de travail suite à l'accident, ont abouti à la conclusion que la réaction de synthèse peut démarrer quelle que soit la température du milieu, du moment que les réactifs ont été mélangés, avec une cinétique très lente. La température a finalement un rôle de régulateur pour éviter la formation de poison de réaction.

Le groupe a également défini des règles d'utilisation et des normes de qualité du magnésium : un magnésium très stable sera utilisé, en petit contenant afin d'éviter les mises à l'air libre lors des manipulations.

Le groupe de travail a également permis un partage des retours d'expérience des sites du groupe et des chimistes en général.

L'objectif est ainsi de décliner les résultats obtenus par le groupe de travail, en plan d'actions spécifique à chaque site en collaboration avec les responsables industrialisation des procédés des sites.

Annexe fiche détaillée : modélisation des perturbations et causes ayant mené à l'éclatement du disque de rupture

