

Explosion d'un réacteur de formulation sur un site chimique

11 janvier 2011

**Bourgoin-Jallieu (Isère)
France**

Chimie
Réacteur
Explosion
Inertage
Toluène
Méthylate de sodium
Équipement en verre
Facteur humain

LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

Le site :

L'usine, classée Seveso seuil haut, produit des molécules organiques à haute valeur ajoutée pour les industries chimiques, pharmaceutiques, cosmétiques, photochimiques et le traitement du verre. Elle est implantée sur la commune de Bourgoin-Jallieu à 50 km au sud-est de Lyon et occupe une dizaine d'hectares. Elle emploie une centaine de personnes et dispose de 4 ateliers fonctionnant en 3 x 8 sur 2000 m². Les réacteurs de formulation ont une capacité de 100 m³ et l'usine dispose de 26 colonnes de distillation.

Le site est implanté en limite d'une zone urbanisée de la commune, à proximité d'une zone d'activité, de trois habitations, ainsi que d'infrastructures de transport.



Figure 1 : Vue aérienne du site (source : <http://www.pprtrhonealpes.com>)

L'unité impliquée :

Le site exploite plusieurs ateliers de production (figure 2) dont un est dédié aux synthèses organiques. La réaction concernée met en œuvre un aldéhyde et de l'acide camphosulfonique en milieu anhydre. Plusieurs phases sont nécessaires, dont une étape de séchage de l'acide camphosulfonique en suspension dans le toluène ; l'azéotrope eau / toluène est distillé aux alentours de 85°C à pression atmosphérique.



Figure 2 : Vue de l'unité accidentée (source : exploitant)

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

L'accident :

Le mardi 11 janvier 2011 vers 1h40, une explosion se produit dans le réacteur de formulation (figure 3) en fin de chargement de l'acide camphosulfonique dans le toluène pour sa déshydratation par distillation azéotrope. Il n'y a pas de réaction chimique, le mélange est à 15 °C. L'opération est réalisée à pression atmosphérique et sous atmosphère inerte grâce à un balayage à l'azote.

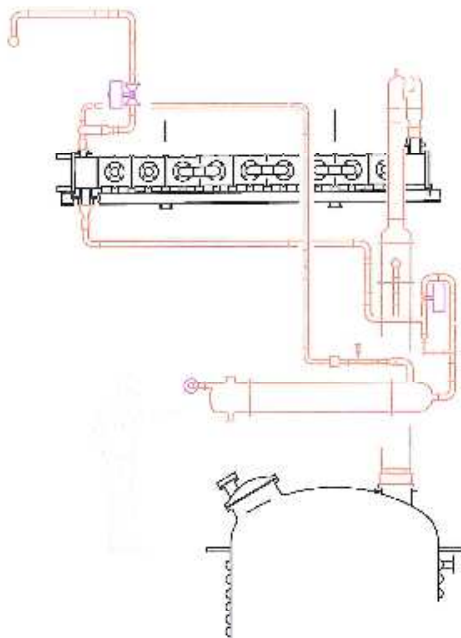


Figure 3: Schéma du réacteur accidenté, verrerie en rouge et corps en acier émaillé du réacteur ou graphite de l'échangeur en noir (source : exploitant)

Les conséquences :

L'explosion a fait un blessé par effet direct (blast). Elle a provoqué la rupture de la partie supérieure de la colonne à distiller, des dommages sur la toiture (plaques de fibrociment arrachées) et des projections (essentiellement des morceaux de verre) jusqu'à 20 à 30 m du bâtiment de production tout en restant à l'intérieur du périmètre de l'établissement (figure 4).

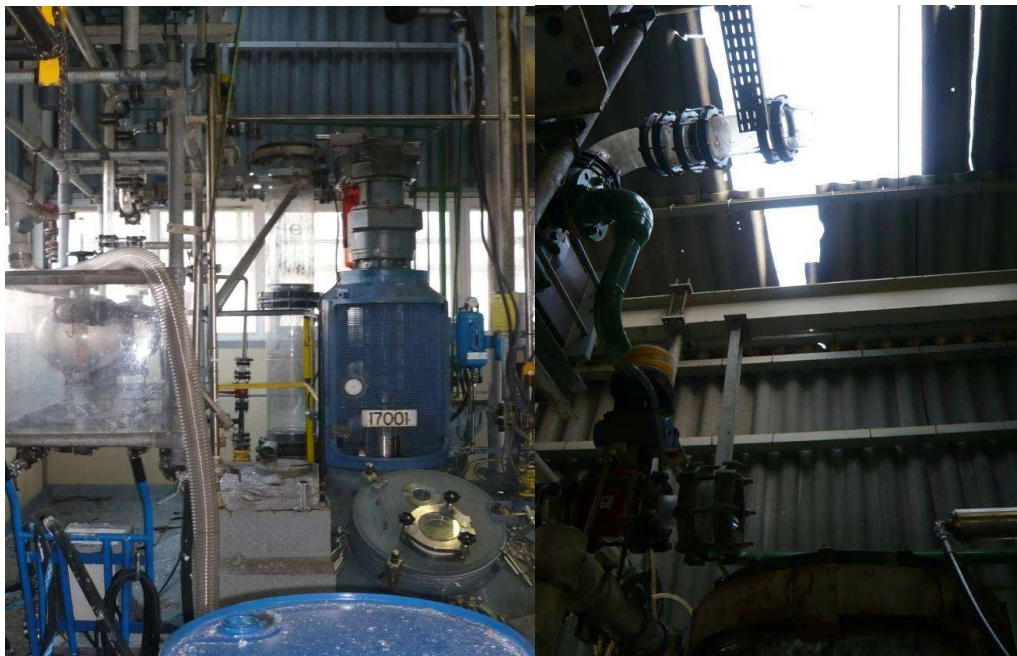


Figure 4 : Vue des dommages sur l'atelier accidenté (source : exploitant)

La partie supérieure de la colonne (DN 300, conçue pour 1 bar maximum) s'est fracturée en une multitude de petits morceaux de verre. En tête de colonne, le transmetteur de température a été arraché du câble d'alimentation et a été retrouvé sur la toiture du bâtiment. Une bride (500 g à 1 kg) a été retrouvée à l'extérieur du bâtiment à une distance d'environ 20 m de la façade du bâtiment de production, mais dans le périmètre de l'établissement (figure 5).



Figure 5 : Bride projetée à l'extérieur du bâtiment (source : exploitant)

Une quantité importante de suies est retrouvée sur les parois du réacteur, le dôme, la surface du trou d'homme, l'arbre d'agitation (figure 6). Des traces de suies sont aussi visibles dans les tuyauteries en verre et le décanteur (florentin), ce qui indique une ouverture des circuits lors de l'explosion. La vanne en sortie du florentin était fermée.







Figure 6 : Traces de suie dans le réacteur (source : exploitant)

Le trou d'homme ne s'est pas ouvert mais le joint plat en Téflon s'est déformé en se rétractant vers le centre. Le disque de rupture du réacteur a éclaté.

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

Les paramètres de ces indices et leur mode de cotation sont disponibles à l'adresse : <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr>.

L'indice « matières dangereuses relâchées » est coté à 1 en raison de l'émission de vapeurs de Toluène

L'indice « conséquences humaines et sociales » est coté à 1 en raison des blessures légères subies par un employé, hospitalisé moins de 24 heures

L'indice « conséquences environnementales » n'est pas coté en raison de l'absence de conséquences de ce type

L'indice « conséquences économiques » est coté à 1 en raison des dommages matériels subis par l'unité et des pertes d'exploitation évaluées à 0,12 M€.

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

L'enquête de l'exploitant montre que la rupture de la colonne fait suite à une surpression interne ; les tubes en verre de ce diamètre (DN 300) ne sont pas conçus pour résister à une pression statique supérieure à 1 bar. La fragmentation de la colonne en une multitude de petits morceaux et les dommages relevés essentiellement en partie supérieure du bâtiment témoignent d'un phénomène rapide de montée en pression.

La quantité importante de suies dans le réacteur indique une combustion incomplète du toluène liée à une concentration trop faible d'oxygène (inertage partiel du réacteur) au moment de l'inflammation. Un défaut d'oxygène peut également expliquer l'étouffement de la flamme et l'absence d'incendie secondaire (le toluène est inflammable à température ambiante).

Dans un réacteur agité, un mélange inflammable vapeurs/air est susceptible de se former dès que la concentration en oxygène dépasse 9,6 % (concentration minimale en oxygène avec l'azote comme agent inertant). Une consigne de balayage à l'azote après chargement était affichée sur place mais il convient de noter qu'un simple balayage à 1 ou 2 Nm³/h ne suffit pas à garantir un taux d'oxygène inférieur à la Concentration Limite en Oxygène dans le milieu en présence de toluène.

Source d'inflammation

Les décharges glissantes électrostatiques de surface laissent généralement des impacts caractéristiques sur l'émail des réacteurs. Or, un test émail a été réalisé après nettoyage du réacteur : aucun défaut n'a été constaté au niveau de la surface du réacteur sauf vers le joint du collier de serrage situé sur la bride de raccordement au dôme du réacteur du premier élément en verre de la colonne à distiller (surface endommagée du joint) .

Entre deux fabrications identiques de produit, le réacteur n'est ni détarré ni rincé. La fin de la réaction est contrôlée par l'évolution de la teneur en méthanol issue de la transformation du méthylate de sodium (voir schéma réactionnel figure 7).

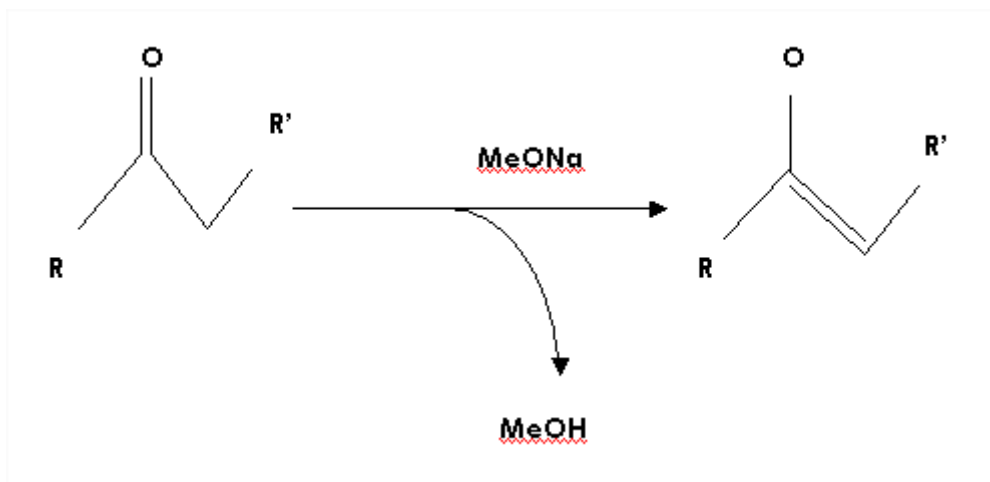
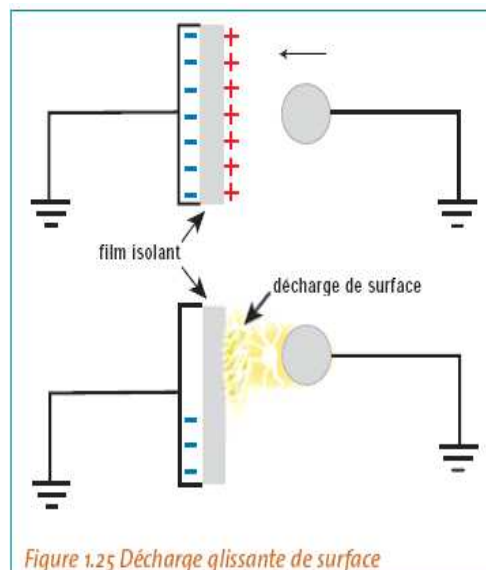


Figure 7 : Réaction impliquée dans l'accident (source : exploitant)

Définition d'une décharge glissante de surface :

Une décharge glissante de surface se produit le long de la surface d'une mince couche isolante portant sur ses deux faces de très fortes charges égales et de signes opposés. L'isolant peut être soit une couche mince indépendante mais plaquée sur un conducteur, soit le revêtement d'une surface métallique.



La dilution à l'eau est exothermique. Le rinçage final du réacteur entre deux opérations s'effectue au méthanol à froid. La formation d'un dépôt de méthylate de sodium (par évaporation du méthanol) à la surface du dôme du

réacteur, ou dans la colonne de distillation, ne peut pas être exclue. Le nettoyage au reflux de toluène pourrait s'avérer insuffisant.

Une analyse par infrarouge réalisée par un laboratoire extérieur a mis en évidence la présence d'acide camphosulfonique sur un prélèvement (figure 8).

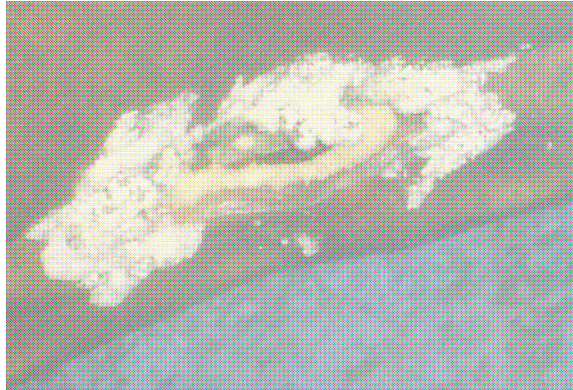


Figure 8 : acide camphosulfonique en surface du réacteur (source : exploitant)

Ce risque de décharge glissante de surface pourrait être renforcé dans un réacteur émaillé, non à cause de la phase d'agitation du liquide mais lors de la phase d'introduction du toluène. Pour la recherche des sources d'inflammation étudiée ici, une décharge glissante peut être exclue car le test « au peigne » de l'émail s'est révélé négatif, ce qui indique que l'émail est intact : la tension de claquage du matériau pour son épaisseur n'a pas été dépassée.

Causes de l'incident

- **Présence d'un mélange explosif dans le volume libre du réacteur et de la colonne à distiller à la suite d'un défaut d'inertage par l'opérateur**
- **La source de l'ignition n'a pas clairement été identifiée (auto-échauffement du produit, décharge électrostatique ?)**

LES SUITES DONNÉES

A la suite de cet accident, l'exploitant prend plusieurs mesures :

- Investigations complémentaires sur les causes de la formation du dépôt de méthylate de sodium pouvant se former et entraîner l'auto-échauffement du produit.
- Analyse de la piste de la source d'inflammation électrostatique par une série de mesures in situ en taille réduite (densité massique de charges pour le toluène seul, pour le toluène + poudre... avec et sans agitation). La conclusion de cette analyse indique que, bien que l'acide camphosulfonique soit non miscible dans le toluène, il n'est pas possible que cette seule raison explique un mécanisme élevé de génération de charges qui auraient entraîné une décharge glissante de surface.
- Révision de toutes les fiches de conduite de procédés dans les ateliers de fabrication, avec indication systématique de la pression dans les réacteurs sur les fiches de suivis des opérations et obligation d'obtenir une valeur en oxygène $\leq 8\%$ pour une pression ≤ 150 mm Hg (ou 200 mbar) en phase d'inertage.
- Rédaction d'une instruction spécifique à l'inertage des réacteurs de formulation, intitulée « Mesures d'atmosphère dans les capacités fermées ».
- Pour le procédé impliqué, rédaction d'une procédure d'exploitation prévoyant des mesures de la teneur en oxygène en continu dans le réacteur et remplacement de la colonne en verre par une colonne émaillée.
- Rappel de l'importance du respect des consignes et procédures d'inertage par les opérateurs en fin d'une phase d'introduction d'un liquide isolant dans un milieu réactionnel : une formation sur les techniques d'inertage est de nouveau proposée pour le personnel des ateliers de synthèse.
- Le réacteur impliqué dans l'accident est équipé d'une sonde à oxygène fixe. Progressivement, tous les réacteurs de l'usine pourraient être équipés de ce type de sonde pour faciliter le travail des opérateurs.