

Directives environnementales, sanitaires et sécuritaires pour la grande production de composés organiques à base de pétrole

Introduction

Les Directives environnementales, sanitaires et sécuritaires (Directives EHS) sont des documents de références techniques qui présentent des exemples de bonnes pratiques internationales¹, de portée générale ou concernant une branche d'activité particulière. Lorsqu'un ou plusieurs États membres participent à un projet du Groupe de la Banque mondiale, les Directives EHS doivent être suivies conformément aux politiques et normes de ces pays. Les directives EHS établies pour les différentes branches d'activité sont conçues pour être utilisées conjointement avec les Directives EHS générales, qui présentent des principes directeurs environnementaux, sanitaires et sécuritaires applicables dans tous les domaines. Les projets complexes peuvent exiger l'application de plusieurs directives couvrant des branches d'activité différentes. La liste complète de ces directives figure à l'adresse suivante :

<http://www.ifc.org/ifcext/sustainability.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines>

Les Directives EHS indiquent les mesures et les niveaux de performance qui sont généralement considérés réalisables dans

¹ C'est-à-dire les pratiques que l'on peut raisonnablement attendre de professionnels qualifiés et chevronnés faisant preuve de compétence professionnelle, de diligence, de prudence et de prévoyance dans le cadre de la poursuite d'activités du même type dans des circonstances identiques ou similaires partout dans le monde. Les circonstances que des professionnels qualifiés et chevronnés peuvent rencontrer lorsqu'ils évaluent toute la gamme des techniques de prévention de la pollution et de dépollution applicables dans le cadre d'un projet peuvent inclure, sans toutefois s'y limiter, divers degrés de dégradation environnementale et de capacité d'assimilation de l'environnement ainsi que différents niveaux de faisabilité financière et technique.

de nouvelles installations avec les technologies existantes à un coût raisonnable. L'application des Directives EHS dans des installations existantes peut nécessiter la définition d'objectifs spécifiques à chaque site et l'établissement d'un calendrier adapté pour atteindre ces objectifs.

Le champ d'application des Directives EHS doit être fonction des aléas et des risques identifiés pour chaque projet sur la base des résultats d'une évaluation environnementale qui prend en compte des éléments spécifiques au projet, comme les conditions en vigueur dans le pays dans lequel le projet est réalisé, la capacité d'assimilation de l'environnement, et d'autres facteurs propres au projet. La mise en oeuvre de recommandations techniques particulières doit être établie sur la base de l'opinion professionnelle des personnes ayant les qualifications et l'expérience nécessaires. Si les seuils et normes stipulés dans les réglementations du pays d'accueil diffèrent de ceux indiqués dans les Directives EHS, les normes les plus rigoureuses seront retenues pour les projets menés dans ce pays. Si des niveaux moins contraignants que ceux des Directives EHS peuvent être retenus pour des raisons particulières dans le contexte du projet, une justification détaillée pour chacune de ces alternatives doit être présentée dans le cadre de l'évaluation environnementale du site considéré. Cette justification devra montrer que les niveaux de performance proposés permettent de protéger la santé de la population humaine et l'environnement.

Champ d'application

Les Directives EHS relatives à la production de masse de composés organiques à base de pétrole (COBP) fournissent des renseignements utiles pour les projets et les installations de production de COBP. Elles s'appliquent à la fabrication des produits suivants :

- **Oléfines inférieures** tirées du naphta de première distillation, du gaz naturel et du gazole ; elles fournissent des indications particulières pour l'éthylène et le propylène ainsi que des informations générales pour les principaux coproduits [C4, C5, essence de pyrolyse (py-gas)], qui sont des intrants importants pour la fabrication de composés organiques.
- **Aromatiques**, notamment les composés ci-après : benzène, toluène et xylènes obtenus par extraction ou distillation extractive de l'essence de pyrolyse (py-gas) ; éthylbenzène et styrène produits par déshydrogénation ou oxydation avec coproduction d'oxyde de propylène ; et cumène et son oxydation pour la synthèse du phénol et de l'acétone.
- **Composés oxygénés**, notamment : formaldéhyde obtenu par oxydation du méthanol ; MTBE (éther méthyltertiobutylique) produit par réaction du méthanol et de l'isobutène ; oxyde d'éthylène produit par oxydation de l'éthylène ; éthylène glycol produit par hydratation de l'oxyde d'éthylène ; et acide téréphthalique produit par oxydation du p-xylène ; esters acryliques produits par oxydation du propylène pour la fabrication de l'acroléine et de l'acide acrylique plus estérification de l'acide acrylique.
- **Composés azotés**, notamment : acrylonitrile produit par amoxydation du propylène, avec coproduction de cyanure d'hydrogène ; caprolactame produit à partir du cyclohexanone ; nitrobenzène obtenu par nitration directe du benzène ; et toluène diisocyanate (TDI) tiré du toluène.

- **Composés halogénés**, notamment : dichlorure d'éthylène (DCE) obtenu par chloration de l'éthylène, et chlorure de vinyle monomère (CVM) obtenu par déshydrochloration du DCE et par oxychloration de l'éthylène.

Ce document se compose des sections ci-après :

Section 1.0 — Description et gestion des impacts propres aux activités considérées
Section 2.0 — Indicateurs de performance et suivi des résultats
Section 3.0 — Bibliographie et références
Annexe A — Description générale des activités

1.0 Description et gestion des impacts propres aux activités considérées

La section ci-après présente un aperçu des principaux problèmes d'environnement, de santé et de sécurité liés à la fabrication des COBP qui se posent durant la phase opérationnelle, ainsi que des recommandations relatives à leur gestion. Les recommandations relatives à la gestion des questions communes à la plupart des projets de grande envergure durant les phases de construction et de démantèlement figurent dans les Directives environnementales, sanitaires et sécuritaires générales

1.1 Environnement

Les problèmes environnementaux qui peuvent résulter de la fabrication de COBP rentrent dans les catégories suivantes :

- Émissions atmosphériques
- Eaux usées
- Substances dangereuses
- Déchets
- Bruit

Émissions atmosphériques

Les émissions générées par les procédés chimiques, qui comprennent les gaz résiduels, proviennent des appareils de chauffage et des chaudières ; des soupapes, brides, pompes et compresseurs ; des opérations de stockage et de transport des produits et intermédiaires ; du traitement des eaux usées ; ainsi que des événements de secours et des dispositifs de torchage.

Dans cette branche d'activité, les polluants pouvant être émis par des sources ponctuelles ou diffuses durant des opérations courantes comprennent divers composés organiques et inorganiques tels que les oxydes de soufre (SO_x), l'ammoniac (NH₃), l'éthylène, le propylène, les aromatiques, les alcools, les oxydes, les acides, le chlore, le DCE, le CVM, les dioxines et les furanes, le formaldéhyde, l'acrylonitrile, le cyanure d'hydrogène, le caprolactame et autres composés organiques volatils (COV) et semi-volatils (COSV).

Les incidences sur la qualité de l'air doivent être analysées sur base d'évaluations de la qualité de l'air initiale et en utilisant des modèles de dispersion atmosphérique de manière à établir les concentrations potentielles dans l'air ambiant au niveau du sol aux stades de la conception des installations et de la planification des opérations, comme indiqué dans les Directives EHS générales. Ces études doivent permettre d'éviter tout effet préjudiciable sur la santé humaine et l'environnement.

Dans cette branche d'activité, les sources de combustion qui peuvent servir à produire de l'électricité sont nombreuses. Les directives concernant la gestion des émissions produites par les opérations de combustion des petites centrales ayant une puissance installée ne dépassant pas 50 mégawatts thermiques (MWth), y compris les normes d'émission relatives aux gaz d'échappement, figurent dans les Directives EHS générales. Les directives relatives aux émissions des centrales

ayant une puissance installée supérieure à 50 MWth figurent dans les Directives EHS pour l'électricité thermique.

Émissions industrielles générées par la fabrication d'oléfines inférieures

En général, les unités de production d'oléfines font partie d'un complexe de pétrochimie et/ou de raffinage intégré et sont souvent utilisées pour récupérer les décharges des autres unités (installations de fabrication de polymères, par exemple). Les principales sources d'émissions inhérentes aux procédés sont les suivantes :

- Découpage périodique des fours de craquage pour enlever le carbone déposé sur les canalisations à rayonnement. Le découpage produit d'importantes émissions de particules et de monoxyde de carbone ;
- Dispositifs de torchage des gaz pour éliminer dans de bonnes conditions de sécurité les hydrocarbures ou l'hydrogène non récupérables durant le processus de fabrication (lors d'arrêts imprévus et au stade de la mise en route, par exemple). Les unités de craquage sont généralement équipées d'au moins une torchère située en hauteur et d'autres installées au niveau du sol ;
- Émissions de COV produites par les dispositifs de décompression, le rejet des matériaux non conformes ou la mise hors pression et la purge des équipements pour l'entretien. Les arrêts temporaires du fonctionnement des compresseurs de gaz de craquage et des compresseurs frigorifiques peuvent produire un volume élevé d'émissions de COV pendant un bref laps de temps. En période de fonctionnement normal, les émissions de COV produites par le craquage sont généralement réduites du fait qu'elles sont recyclées, utilisées comme combustible ou transférées dans des processus connexes dans les complexes intégrés.

Les mesures de prévention et de réduction des émissions recommandées consistent notamment à :

- Mettre en place un système perfectionné de contrôle multivariable et d'optimisation en ligne comprenant des analyses et des contrôles de la performance et des contraintes en ligne ;
- Recycler et/ou réutiliser les flux de déchets d'hydrocarbures pour produire de la chaleur et de la vapeur ;
- Limiter la formation de coke en optimisant les processus ;
- Utiliser des cyclones ou des dispositifs de nettoyage par voie humide pour réduire les émissions de particules ;
- Mettre en place un système de régulation des procédés, d'inspection visuelle du point d'émission et de contrôles rigoureux des paramètres des opérations (températures, par exemple) pendant la phase de décockage ;
- Recycler les effluents du décockage dans la chambre de combustion, avec un temps de séjour suffisant pour permettre la combustion totale des particules de coke ;
- Éviter le plus possible le torchage pendant la mise en route ;
- Minimiser le torchage en phase d'exploitation ² ;
- Collecter les émissions aux événements et à d'autres sources ponctuelles dans un système fermé et les acheminer vers un système de purge adapté aux fins de récupération des gaz de combustion ou de torchage ;
- Établir des circuits fermés pour les échantillonnages ;
- Convertir le sulfure d'hydrogène généré par le traitement du gaz acide en dioxyde de soufre par voie de combustion ou le transformer en soufre dans une unité Claus ;
- Installer des systèmes permanents de surveillance en continu des gaz, de vidéo-surveillance et de contrôle des

matériels (surveillance des vibrations en ligne) pour détecter et signaler rapidement toute anomalie ;

- Mettre en place un système d'inspections régulières et de surveillance des instruments pour détecter les fuites et les émissions fugaces dans l'atmosphère (programmes de détection et de réparation des fuites [Leak Detection and Repair – LDAR]).

Émissions industrielles générées par la fabrication d'aromatiques

Les émissions des usines d'aromatiques proviennent principalement des utilités (chaleur, électricité, vapeur et eau de refroidissement) nécessaires pour les procédés de séparation des aromatiques. Les émissions liées au procédé de base et à l'élimination des impuretés sont les suivantes :

- Émanations des réactions d'hydrogénation (hydrostabilisation des gaz de pyrolyse, réaction avec cyclohexane), qui peuvent contenir du sulfure d'hydrogène (provenant de la désulfuration du produit de départ), du méthane et de l'hydrogène ;
- Dégagements gazeux de la désalkylation ;
- Émissions de COV (aromatiques [benzène, toluène]), composés aliphatiques saturés [C1–C4] ou autres substances aliphatiques [C2–C10]) produites par les systèmes à vide, les sources diffuses (par ex., fuites au niveau de vannes, brides et joints de pompe) et les activités autres que les opérations d'exploitation courante (entretien, inspection). Les températures et pressions utilisées pour la fabrication des aromatiques étant moins élevées que pour la fabrication d'autres COBP, les émissions fugaces sont souvent moins importantes ;
- Émissions de COV provenant de fuites dans l'unité de refroidissement, lorsqu'on utilise de l'éthylène, du propylène ou du propane comme fluide de refroidissement dans l'unité de cristallisation du p-xylène ;

² Les pertes de matériaux normalement acceptables pour un bon fonctionnement sont de l'ordre de 0,3 à 0,5 % de la charge d'alimentation en hydrocarbures (5 à 15 kg d'hydrocarbures par tonne d'éthylène).

- Émissions de COV dues aux pertes par respiration dans les cuves de stockage et au déplacement des réservoirs de matières premières, de produits intermédiaires et de produits finis.

Les recommandations quant à la prévention et la lutte contre les émissions consistent notamment à :

- diriger de préférence les émanations de gaz de traitement et les décharges des soupapes de sécurité vers des systèmes de récupération de gaz pour minimiser le torchage ;
- évacuer les gaz dégagés par les hydrogénations dans un réseau de gaz combustible et les brûler dans un four afin de récupérer la chaleur dégagée ;
- séparer les gaz dégagés lors de la désalkylation dans une unité de purification d'hydrogène pour produire de l'hydrogène (aux fins de recyclage) et du méthane (utilisé comme combustible) ;
- utiliser des systèmes d'échantillonnage en circuit fermé pour réduire l'exposition de l'opérateur et les émissions au stade de la purge avant le prélèvement d'échantillons ;
- utiliser des systèmes de contrôle « sans chaleur » pour interrompre l'apport de chaleur et arrêter les machines rapidement et sans danger de façon à réduire les émanations en cas de dysfonctionnement ;
- lorsque le flux de traitement contient plus de 1 % de benzène (en poids) ou plus de 25 % d'aromatiques, utiliser un système de tuyauterie fermé pour drainer et ventiler les machines contenant des hydrocarbures avant de procéder à leur entretien ; utiliser des pompes en bloc étanche ou, à défaut, des joints simples dans le matériel de purge des gaz, des joints mécaniques doubles ou des pompes à entraînement magnétique ;
- réduire les fuites diffuses au niveau des robinets ou des vannes de réglage à tige montante au moyen de soufflets

et d'une boîte à garniture, ou utiliser des matériaux ayant une intégrité élevée (fibre de carbone) pour les presses-joints ;

- utiliser des compresseurs munis de doubles joints mécaniques, un liquide d'étanchéité compatible avec le procédé ou des joints à gaz ;
- utiliser des réservoirs à toit flottant et à double garniture ou des réservoirs à coupole fixe munis d'un toit flottant interne et de joints à intégrité élevée ;
- pour le chargement et le déchargement d'aromatiques (ou de mélanges riches en aromatiques) des camions-citernes, wagons-citernes, navires et péniches, utiliser un système de ventilation en circuit fermé relié à une unité de récupération des gaz, à un brûleur ou à un dispositif de torchage.

Émissions industrielles générées par la fabrication de composés oxygénés

Formaldéhyde

Les principales catégories d'émissions provenant de la fabrication de formaldéhyde sont les suivantes :

- Gaz évacués dans l'absorbeur secondaire et le fractionnateur durant le procédé à l'argent ;
- Gaz dégagés dans l'absorbeur de produits durant le procédé aux oxydes ;
- Flux continu d'effluents gazeux de la colonne d'absorption de formaldéhyde dans les procédés à l'argent et aux oxydes ;
- Émissions fugaces et émissions liées à la respiration des cuves de stockage.

D'une manière générale, les effluents gazeux du procédé à l'argent doivent faire l'objet d'un traitement thermique. Pour les effluents provenant du procédé aux oxydes, du transfert de matériaux et de la respiration des cuves de stockage, il faut

utiliser un traitement catalytique³. Les mesures de prévention et de maîtrise des émissions recommandées consistent notamment à :

- acheminer les émanations de l'absorbeur, du réservoir et du système de chargement/déchargement vers un dispositif de récupération (par condensation, nettoyage par voie humide) et/ou un dispositif de traitement des gaz évacués (par exemple, oxydeur thermique ou catalytique, chaudière centrale) ;
- réduire les effluents gazeux de l'absorbeur dans le procédé à l'argent par combustion dans un moteur à essence et oxydation thermique avec production de vapeur ;
- traiter les gaz de réaction dégagés dans le procédé aux oxydes au moyen d'un système d'oxydation catalytique réservé à cet usage ; et
- limiter dans la mesure du possible les émanations des cuves de stockage en utilisant une ventilation secondaire durant le chargement et le déchargement et en traitant les flux pollués par oxydation thermique ou catalytique, adsorption sur charbon actif (uniquement pour les émanations de méthane), absorption dans l'eau réutilisée dans le procédé, ou raccordement à la tête d'aspiration de la bouche de soufflage (uniquement pour les émanations de formaldéhyde).

MTBE (éther méthyltertiobutylique)

Le MTBE a une pression de vapeur de 61 kPa à 40 °C et un seuil olfactif de 0,19 mg/m³. Il convient de concevoir les cuves de stockage de façon à prévenir ou maîtriser leurs émissions fugaces.

Oxyde d'éthylène/éthylène glycol

Les principales émissions atmosphériques des unités de production d'oxyde d'éthylène (OE)/éthylène glycol (EG) sont les suivantes⁴ :

- Dioxyde de carbone produit durant la fabrication d'OE. Il est éliminé par absorption dans une solution de carbonate chaude, puis extrait et rejeté dans l'air avec de faibles quantités d'éthylène et de méthane ;
- Gaz de drainage recyclés pour réduire l'accumulation de gaz inertes et rejetés dans l'air après traitement. Dans le procédé à l'oxygène, les gaz de drainage sont essentiellement des hydrocarbures (éthylène, méthane, etc.) et des gaz inertes (principalement des impuretés d'azote et d'argon présentes dans l'éthylène et l'oxygène de départ). Après le traitement, les gaz résiduels (essentiellement de l'azote et du dioxyde de carbone) sont rejetés dans l'air ;
- COV et certains composés à plus faible volatilité (en raison de l'entraînement mécanique) se dégageant des tours de refroidissement à ciel ouvert où la solution d'OE est strippée, refroidie et redirigée vers l'absorbeur ;
- OE contenant des gaz non condensables comme l'argon, l'éthane, l'éthylène, le méthane, le dioxyde de carbone et l'oxygène, et/ou azote gazeux produit par diverses sources dans le procédé (par exemple, évaporation pulsée dans la phase de récupération d'OE, phase de purification de l'OE, analyseurs de procédé, soupapes de sécurité, cuves de stockage ou réservoirs tampons d'OE, et opérations de chargement/déchargement d'OE) ;
- Émissions fugaces avec dégagement d'OE, d'éthylène et de méthane (utilisé comme diluant dans la boucle de recyclage du gaz).

Les mesures de prévention et de maîtrise des émissions recommandées consistent, notamment, à :

³ BREF EIPPCB (2003)

⁴ Ibid.

- utiliser de préférence de l'oxygène pur pour procéder à l'oxydation directe de l'éthylène car ce procédé consomme moins d'éthylène et produit moins d'effluents gazeux ;
- optimiser la réaction d'hydrolyse entre l'OE et les glycols pour maximiser la production de glycols et réduire la consommation d'énergie (vapeur) ;
- récupérer l'éthylène et le méthane absorbés dans la solution de carbonate, avant l'élimination du dioxyde de carbone, et les réutiliser dans le procédé. Sinon, ces substances doivent être séparées du dioxyde de carbone dégagé au moyen d'oxydants thermiques ou catalytiques ;
- utiliser, si possible, les gaz inertes dégagés comme gaz de combustion. Si leur pouvoir calorifique est faible, il importe d'acheminer ces gaz vers un dispositif central de torchage pour traiter les émissions d'OE ;
- utiliser des systèmes d'étanchéité à intégrité élevée pour les pompes, compresseurs et soupapes, et utiliser des matériaux appropriés pour joints toriques et garnitures ;
- utiliser un circuit de retour de vapeur pour le chargement d'OE afin de minimiser les flux gazeux nécessitant un traitement complémentaire. Les vapeurs déplacées durant le remplissage des citernes de transport et des cuves de stockage doivent être réutilisées dans le procédé ou épurées avant l'incinération ou le torchage. Lorsque les vapeurs sont épurées (par exemple, les vapeurs à faible teneur en méthane et en éthylène), les effluents liquides de l'épurateur doivent être acheminés vers le désorbeur en vue de la récupération de l'OE ;
- limiter le plus possible le nombre de raccords à bride et entourer les brides de bandes métalliques en prévoyant des conduits d'aération sortant de l'isolant afin de pouvoir surveiller le dégagement d'OE ;
- installer des systèmes de détection d'OE et d'éthylène pour la surveillance en continu de la qualité de l'air ambiant.

Les émissions gazeuses comprennent les effluents produits durant la phase oxydante et les autres flux de procédé. Comme les émissions peuvent être importantes et contiennent différentes substances chimiques telles que p-xylène, acide acétique, TPA, méthanol, méthyl p-toluate et DMT, les gaz dégagés doivent être récupérés, prétraités (par épuration ou filtrage) si nécessaire selon le type de gaz, et incinérés.

Émissions industrielles générées par la production de composés azotés

Acrylonitrile⁵

Les émissions comprennent les émanations de gaz de l'installation de traitement centrale, les gaz de réaction dégagés par l'absorbant (saturés d'eau et contenant principalement de l'azote, du propylène inaltéré, du propane, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'argon et des produits de réaction en faible quantité), les émanations des essais d'acrylonitrile brut et des cuves de stockage, ainsi que les émissions fugaces produites par les opérations de chargement et de manutention.

Les mesures de prévention et de maîtrise des émissions recommandées consistent, notamment, à :

- brûler à la torche, oxyder (procédé thermique ou catalytique), épurer ou envoyer vers des chaudières ou des centrales (sous réserve d'un bon rendement de combustion) les émanations de gaz de l'installation centrale de traitement. Ces gaz d'évacuation sont souvent combinés avec d'autres flux gazeux ;
- faire subir aux gaz de réaction de l'absorbant, après l'élimination de l'ammoniac, une oxydation thermique ou catalytique, soit dans une unité réservée à cette fin soit dans une installation centrale ;

Acide téréphtalique (TPA) / téréphtalate de diméthyle (DMT)

⁵ BREF EIPPCB (2003)

- éviter toute émission d'acrylonitrile pendant le stockage, le chargement et la manutention en installant des toits flottants internes et non pas des réservoirs à toit fixe, ainsi que des procédés de nettoyage par voie humide.

Caprolactame

Les principales émissions produites par la fabrication de caprolactame sont les suivantes :

- Émanations de gaz durant l'extraction du caprolactame brut, contenant des traces de solvant organique ;
- Cyclohexanone, cyclohexanol et benzène émis par l'unité de fabrication de cyclohexanone ;
- Cyclohexane libéré par les événements des réservoirs et les systèmes à vide de l'unité HPO ;
- Cyclohexanone et benzène émis dans les conduits d'aération des cuves et les systèmes à vide de l'unité HSO ;
- Émanations des cuves de stockage de solvant aromatique, de phénol, d'ammoniac et d'oléum (par exemple, acide sulfurique fumant, c'est-à-dire une solution de trioxyde de soufre dans l'acide sulfurique) ;
- Oxydes d'azote et oxydes de soufre (dans les unités HSO) produits par les unités de traitement catalytique des oxydes d'azote.

Les mesures de prévention et de maîtrise des émissions recommandées consistent, notamment, à :

- traiter les flux chargés de solvant organique par adsorption de carbone ;
- réutiliser les effluents gazeux des unités HPO et HSO comme combustible, tout en minimisant le torchage ;
- faire subir aux effluents gazeux contenant de l'oxyde nitrique et de l'ammoniac un traitement catalytique ;

- relier les cuves de solvant aromatique à une installation de destruction de vapeur ;
- équiper les conduits d'aération des réservoirs d'oléum, de phénol et d'ammoniac, de systèmes de nettoyage par voie humide ;
- assurer l'équilibre des lignes pour réduire les pertes pendant les opérations de chargement et de déchargement.

Nitrobenzène

Les principaux rejets atmosphériques résultant de la production de nitrobenzène sont les émanations des colonnes de distillation, des pompes à vide et des cuves de stockage, ainsi que les gaz évacués par les dispositifs de sécurité en cas d'urgence. Il importe de prévenir et de maîtriser les émissions générées par les procédés et les émissions fugaces en suivant les recommandations précédentes.

Toluène diisocyanate ⁶

En raison de la nature dangereuse du toluène diisocyanate (TDI) et des autres intermédiaires, lignes de produits et sous-produits, des mesures particulières de prévention s'imposent.

En général, les effluents gazeux de tous les procédés (fabrication de dinitrotoluène (DNT), de toluène-diamine (TDA), et de TDI) sont traités pour éliminer les composés organiques ou acides. L'essentiel de la charge organique est éliminée par incinération. En cas de faible concentration des composés acides ou organiques, ces derniers sont éliminés par un processus de nettoyage. Les mesures de prévention et de maîtrise des émissions recommandées consistent, notamment, à :

⁶ BREF EIPPCB (2003)

- récupérer les émanations des cuves de stockage d'acide nitrique par un processus de nettoyage par voie humide et les recycler ;
- récupérer ou brûler les émanations des cuves de stockage de liquide organique ;
- nettoyer les émanations des événements du réacteur de nitrification ou détruire ces émanations dans un incinérateur thermique ou catalytique ;
- réduire les émissions d'oxyde d'azote et de COV provenant de la fabrication de DNT par réduction catalytique sélective ;
- incinérer l'isopropylamine et les autres composés légers formés par réaction secondaire en présence d'isopropanol ;
- réutiliser dans le procédé, si possible, les effluents gazeux de phosgénation, qui contiennent du phosgène, du chlorure d'hydrogène, des vapeurs d'o-dichlorobenzène (solvant) et des traces de TDI. À défaut, il importe de récupérer l'o-dichlorobenzène et le phosgène dans des condenseurs refroidis. Le phosgène doit être recyclé ; les résidus doivent être détruits à la soude caustique et les effluents gazeux incinérés ;
- récupérer le chlorure d'hydrogène produit pendant la phase de phosgénation « à chaud » au moyen de processus de nettoyage par voie humide dont l'efficacité est supérieure à plus de 99,9 % ;
- récupérer par distillation le phosgène contenu dans le produit brut de la phosgénation à chaud ;
- traiter par Les effluents gazeux à faible concentration de diisocyanates par lavage ;
- décomposer le phosgène non récupéré au moyen de substances de nettoyage alcalines dans des tours à garnissage ou des colonnes de charbon actif. Les gaz résiduels doivent être brûlés pour transformer le phosgène en CO₂ et HCl. La teneur des gaz de sortie en phosgène résiduel doit être vérifiée de manière continue ;
- sélectionner des matériaux de qualité supérieure et résistants pour les équipements, le matériel et les conduites, procéder à des essais rigoureux desdits équipements, matériels et conduites à des contrôles d'étanchéité, utiliser des pompes scellées (pompes à moteur étanches, pompes à entraînement magnétique), et effectuer des inspections régulières des matériels et des conduites ;
- installer des systèmes d'alarme en continu pour surveiller la qualité de l'air, des dispositifs pour lutter contre les rejets accidentels de phosgène par réaction chimique (par exemple, des rideaux de vapeur d'ammoniac en cas d'émissions gazeuses), des conduites gainées, et assurer le confinement total des unités de traitement du phosgène.

Émissions générées par la fabrication de composés halogénés

Les principales émissions produites par les chaînes de fabrication de composés halogénés sont les suivantes :

- Gaz de combustion produits par l'oxydation thermique ou catalytique des gaz de traitement et par l'incinération des déchets chlorés liquides ;
- Émissions de COV provenant de sources diffuses telles que soupapes, brides, pompes à vide, des systèmes de collecte et d'épuration des eaux usées, et des activités d'entretien courant ;
- Dégagements gazeux des réacteurs et colonnes de distillation ;
- Soupapes de sécurité et systèmes d'échantillonnage ;
- Entreposage des matières premières, des produits intermédiaires et des produits finis.

Les mesures de prévention et de maîtrise des émissions recommandées^{7,8} consistent, notamment, à :

- envisager le recours au procédé de chloration directe à haute température pour réduire les émissions et la production de déchets ;
- envisager le recours à des réacteurs d'oxychloration à lit fluidisé pour réduire la formation de déchets ;
- utiliser de l'oxygène, procéder à l'hydrogénation sélective de l'acétylène dans les matières premières, employer des catalyseurs améliorés et des méthodes d'optimisation de réaction ;
- mettre en place des programmes de détection et de réparation des fuites (LDAR) ;
- prévenir les fuites au niveau de la ventilation d'équilibrage en installant des disques de rupture en combinaison avec des soupapes de sécurité et un dispositif de contrôle de pression entre les disques et les soupapes pour détecter les fuites ;
- installer des systèmes de retour de vapeur en boucle fermée pour réduire les émissions de dichlorure d'éthylène (1,2 dichloroéthane(DCE)/chlorure de vinyle monomère (CVM)) durant les opérations de chargement et l'évacuation intégrale, et la purge des raccords de tuyauterie pour le chargement et le déchargement avant le découplage. Le système doit permettre de récupérer les gaz ou de les acheminer vers un dispositif d'oxydation

thermique ou catalytique et d'absorption d'acide chlorhydrique (HCl). Dans la mesure du possible, les résidus organiques doivent être réutilisés comme charge d'alimentation pour l'extraction au solvant chloré (installations tri-per ou tetra-per) ;

- doter les cuves de stockage de DCE, de CVM et de produits chlorés sous pression atmosphérique, de condenseurs à reflux réfrigérés ou d'évents reliés à un dispositif de récupération/réutilisation des gaz et/ou d'oxydation thermique ou catalytique avec absorption du HCl ;
- installer des condenseurs d'évacuation/absorbeurs pour le recyclage des produits intermédiaires et des produits finis.

Rejet dans l'atmosphère et torchage des gaz

Le rejet dans l'atmosphère et le torchage des gaz sont d'importantes activités opérationnelles et de sécurité par les unités de production de COBP pour éliminer les vapeurs de gaz sans danger. En règle générale, les gaz excédentaires ne doivent pas être rejetés dans l'atmosphère mais être acheminés vers un système efficace de torchage. Un rejet dans l'atmosphère en situation d'urgence peut être acceptable dans certaines conditions, lorsqu'il n'est pas possible de brûler les flux de gaz à la torche, sur base d'une analyse précise des risques et compte tenu de la nécessité de protéger l'intégrité du système. Si l'on décide de ne pas utiliser un système de torchage, il convient de justifier pleinement cette décision, documents à l'appui, avant d'envisager l'adoption d'un dispositif d'urgence de rejet des gaz.

Avant d'adopter le système du torchage, il convient d'évaluer les autres utilisations qui peuvent être faites des gaz et de les intégrer autant que possible dans le modèle de production. Il est nécessaire d'estimer les volumes de gaz qui seront brûlés à la torche dans les nouvelles installations lors de la période initiale de mise en service, de façon à pouvoir arrêter des objectifs fixes

⁷ Les Commissions d'Oslo et de Paris (OSPAR) ont adopté la Décision 98/4 sur les plafonds d'émission de rejet applicables à la fabrication du 1,2 dichloroéthane (DCE)/chlorure de vinyle monomère (CVM). La décision est basée sur un document technique concernant les meilleures techniques disponibles (BAT) (PARCOM, 1996) et sur une recommandation BAT (PARCOM, 1996).

⁸ Le Conseil européen des fabricants de vinyle (ECVM) a publié en 1994 une charte sur l'amélioration des caractéristiques écologiques des produits et l'adoption de niveaux d'émission jugés acceptables dans les unités de production de DCE/CVM. La charte de l'ECVM définit les techniques qui représentent de bonnes méthodes de traitement, de manutention, d'entreposage et de transport des matières premières et des produits finis dans la fabrication de CVM.

pour ces volumes. Ces derniers doivent être enregistrés et déclarés pour chaque opération de brûlage. Les installations doivent, en adoptant des méthodes optimales et de nouvelles technologies, faire état d'améliorations continues au niveau du torchage.

Les mesures de prévention et de maîtrise de la pollution par torchage de gaz recommandées consistent, notamment, à :

- appliquer de mesures de réduction des gaz sources dans la mesure du possible ;
- utiliser des pointes de torchère efficaces et optimiser la taille et le nombre de tuyères de combustion ;
- maximiser l'efficacité de la combustion par torchère en contrôlant et en optimisant les débits de combustible, d'air ou de vapeur afin d'assurer le bon ratio ;
- réduire le plus possible le torchage des gaz de purge et le brûlage des gaz par les veilleuses sans compromettre la sécurité, grâce à des mesures comprenant l'installation d'appareils de réduction des gaz de purge, d'unités de récupération de gaz de torche, des gaz de purge inertes, de vannes à sièges souples le cas échéant, et installer des veilleuses pour conserver l'énergie ;
- réduire le plus possible les risques d'éruption au niveau des veilleuses en assurant une vitesse de libération suffisante et en mettant en place des coupes-vent ;
- utiliser un système fiable d'allumage des veilleuses ;
- installer si besoin des systèmes d'instruments de protection en cas de surpression (High integrity pressure protection system – HIPPS), afin de réduire les cas de surpression et éviter ou atténuer les éruptions ;
- installer des ballons de détente pour éviter les émissions de condensat, le cas échéant ;
- réduire le plus possible l'entraînement de liquides dans le courant de gaz torchés en utilisant un système approprié de séparation des liquides ;
- limiter le plus possible la montée des flammes ou leur propagation ;
- employer les torchères de façon à limiter les odeurs et les émissions visibles de fumée (veiller à ne pas produire de fumée noire) ;
- situer les torchères suffisamment loin des populations locales et du personnel, notamment les unités de logement de ces derniers, pour assurer leur sécurité ;
- exécuter des programmes d'entretien et de remplacement des torchères pour assurer systématiquement une efficacité maximum ;
- mesurer le volume des gaz torchés.

Pour minimiser les opérations de torchage de gaz à la suite d'une panne ou de problèmes au niveau des installations, il importe de veiller à ce que ces dernières soient extrêmement fiables (> 95 %), de prévoir des protocoles de stockage de matériels de rechange et de ralentir les opérations.

Dioxines et furanes

Les installations auxiliaires des unités de fabrication de COBP comprennent généralement une usine d'incinération de déchets. L'incinération de composés organiques chlorés (comme les chlorophénols) peut produire des dioxines et des furanes. Certains catalyseurs revêtant la forme de composés de métaux de transition (comme le cuivre) facilitent également la formation de dioxines et de furanes. Les mesures de prévention et de lutte antipollution recommandées consistent, notamment, à :

- exploiter les usines d'incinération conformément aux normes techniques agréées sur le plan international ⁹ ;
- maintenir de bonnes conditions d'exploitation, notamment des températures d'incinération et de gaz de combustion élevées, pour éviter la formation de dioxines et de furanes ;

⁹ Par exemple, Directive 2000/76/EC

- veiller à ce que les niveaux d'émission correspondent aux valeurs recommandées (voir le Tableau 1).

Eaux usées

Effluents Industriels

Les effluents liquides comprennent généralement les eaux de traitement et de refroidissement, les eaux de ruissellement et les rejets d'activités particulières (essais hydrostatiques, lavage et nettoyage, principalement lors de la mise en service et de la révision générale des installations). Les effluents industriels rentrent dans les différentes catégories présentées ci-après :

Effluents de la fabrication d'oléfines inférieures

Les effluents du vapocraquage sont indiqués ci-après en même temps que les mesures recommandées pour les prévenir et les maîtriser :

- Vapeur de purge : la vapeur de purge produite (en général 10 % du volume total de vapeur de dilution utilisé pour éviter l'accumulation de contaminants) doit être neutralisée par un ajustement du pH et traitée par séparation des huiles et de l'eau et aéoflottation avant l'évacuation vers l'installation de traitement des eaux usées ;
- Solution caustique usée : si la solution caustique usée n'est pas réutilisée à des fins d'extraction du sulfure de sodium ou de récupération du crésol, elle doit être traitée comme suit :
 - lavage des solvants ou extraction liquide-liquide des polymères et de leurs précurseurs ;
 - élimination dans un bac de décantation et/ou un coalesceur (liquide-liquide), et recyclage du combustible liquide libéré ;
 - extraction à la vapeur ou au méthane des hydrocarbures ;

- neutralisation à l'acide fort (produit un courant gazeux H_2S / CO_2 qui est brûlé par incinération ou torchage du gaz sulfureux) ;
- neutralisation à l'acide gras ou au gaz de carneau (sépare l'huile en suspension dans les phénols aux fins de traitement ultérieur) ;
- oxydation (à l'air humide, catalytique à l'air humide, ou à l'ozone) pour oxyder le carbone et les sulfures/mercaptans avant la neutralisation (pour réduire ou éliminer la production de H_2S).
- Solution aminique : cette solution est utilisée pour extraire le sulfure d'hydrogène du produit de base lourd, de façon à réduire le volume de solution caustique nécessaire au traitement final des gaz de procédé. Elle doit être régénérée par l'extraction à la vapeur du sulfure d'hydrogène. Une partie du résidu aminique est évacuée pour limiter la concentration de sels accumulés ;
- Huile verte : ce produit de la polymérisation du C_2 obtenu durant le processus d'hydrogénation catalytique de l'acétylène en éthylène et en éthane contient des aromatiques à plusieurs cycles (anthracène, chrysène, carbazole). Ce produit doit être réinjecté dans le procédé (par exemple, dans la colonne de fractionnement primaire, pour être recouvert comme combustible) ou brûlé pour récupérer la chaleur.

Effluents de la fabrication d'aromatiques

L'eau de traitement des installations d'aromatiques est généralement utilisée en circuit fermé. Les principales sources d'eaux usées sont l'eau de récupération des condensats dans les pompes à vide à jet de vapeur et les accumulateurs situés au-dessus de certaines colonnes de distillation. Ces flux contiennent de petites quantités d'hydrocarbures en solution. Les épurateurs caustiques peuvent également produire des eaux usées contenant des sulfures et du carbone organique

(COD). Les effluents peuvent provenir d'autres sources telles que les déversements accidentels, la purge des eaux de refroidissement, les eaux de ruissellement, les eaux de lavage des matériels, qui peuvent contenir des solvants d'extraction et des aromatiques, et les eaux de drainage des réservoirs ou les eaux déversées en cas de fonctionnement anormal.

Les eaux usées contenant des hydrocarbures doivent être recueillies séparément, décantées et soumises à un processus d'extraction à la vapeur avant leur épuration biologique dans les systèmes de traitement des eaux usées de l'installation.

Effluents de la production de composés oxygénés

Formaldéhyde

Dans des conditions normales de fonctionnement, le procédé à l'argent et aux oxydes ne génère pas de flux continu notable de déchets liquides. Les effluents peuvent provenir des déversements, de l'eau de lavage des conteneurs et des condensats contaminés (par suite, par exemple, de la purge de chaudières et de la contamination de l'eau de refroidissement sous pression en cas de dysfonctionnement). Ces flux peuvent être réinjectés dans le procédé pour diluer le formaldéhyde.

Oxyde d'éthylène/éthylène glycol

Les produits de purge du procédé sont riches en composés organiques, à savoir essentiellement le mono-éthylène glycol (MEG), le di-éthylène glycol (DEG) et les glycols à plus forte concentration d'éthylène, mais ils contiennent également de petites quantités de sels organiques. Les effluents doivent être acheminés vers une unité de traitement des glycols (si possible) ou une unité spéciale de récupération des glycols et de recyclage partiel de l'eau dans le procédé. Les effluents doivent être traités dans une unité d'épuration biologique, l'oxyde d'éthylène étant facilement biodégradable.

Acide téréphthalique/téréphthalate de diméthyle

Les effluents de la synthèse d'acide téréphthalique sont l'eau produite pendant l'oxydation et l'eau utilisée comme agent d'épuration. Ils sont généralement dirigés vers un dispositif de traitement aérobie des eaux usées où les substances en solution, essentiellement de l'acide téréphthalique, de l'acide acétique et des impuretés (acide p-toluïque), sont oxydées au dioxyde de carbone et à l'eau. À défaut, on peut également envisager un traitement anaérobie avec récupération de méthane. Les produits de distillation obtenus dans la synthèse du téréphthalate de diméthyle peuvent être brûlés afin de récupérer l'énergie produite.

Esters acryliques

Des déchets liquides sont générés à différents stades de production. À celui de la purification de l'acide acrylique, la distillation produit une petite phase aqueuse après l'extraction. Cet effluent aqueux doit être extrait avant d'être évacué, de façon à récupérer le solvant d'extraction et à réduire le volume des déchets organiques à éliminer.

Il est nécessaire d'extraire l'acide acrylique des dépôts de fond de la colonne d'acide acrylique et de brûler les composés organiques en ébullition à la surface.

Des déchets organiques et sulfuriques proviennent du réacteur d'estérification. Des déchets aqueux résultent du processus d'extraction d'alcool de l'alcool dilué recouvert. Les déchets organiques lourds proviennent de la distillation finale des esters. Les dépôts de fond de la colonne aqueuse doivent être incinérés ou soumis à un traitement biologique. Les déchets organiques lourds doivent être incinérés.

Effluents de la fabrication de composés azotés

Acrylonitrile¹⁰

Plusieurs flux aqueux sont générés par cette unité. Ils sont normalement dirigés vers le système de traitement biologique de l'installation, où les polluants sont réduits d'au moins 90 %. Il s'agit des déchets suivants :

- Effluents du bain de trempage contenant du sulfate d'ammonium et différents composés organiques en ébullition en solution aqueuse. Le sulfate d'ammonium peut être récupéré sous forme de cristaux ou traité pour obtenir de l'acide sulfurique. Les autres fluides contenant des composés lourds doivent être traités pour éliminer le soufre, puis incinérés ou traités par un procédé biologique. Les fluides contenant les composés légers doivent être traités biologiquement ou recyclés ;
- Dépôt de fond de la colonne de stripping contenant des composés lourds et l'excédent d'eau produit dans les réacteurs. Le flux aqueux doit être traité dans un concentrateur-évaporateur ; le distillat doit subir un traitement biologique et les déchets lourds concentrés doivent être brûlés (en utilisant l'énergie récupérée) ou recyclés.

Caprolactame

Cette unité de fabrication produit les effluents liquides suivants :

- des dépôts de produits lourds provenant de l'extraction de caprolactame brut dans tous les procédés utilisant la transestérification Beckmann. Ces produits contiennent du sulfate d'ammonium et d'autres composés sulfurés qui doivent être transformés en acide sulfurique ;

- un résidu de la distillation finale du caprolactame, qui doit être incinéré.

Nitrobenzène ¹¹

Le procédé de nitration est associé à l'évacuation des eaux usées produites par la neutralisation et le lavage ainsi que par la reconcentration de l'acide sulfurique. Cette eau peut contenir du nitrobenzène, des composés phénoliques mono- et polynitres, des acides carboxyliques, d'autres sous-produits organiques, une base résiduelle et des sels inorganiques provenant de l'acide neutralisé contenu dans le produit.

Les mesures de prévention et de dépollution recommandées consistent, notamment, à :

- neutraliser la phase organique au moyen d'alcalis ;
- extraire des contaminants acides de la phase organique au moyen de sels fondus (par exemple, un mélange de nitrate de zinc et de nitrate de magnésium). Les sels sont ensuite régénérés par vaporisation instantanée de l'acide nitrique. Si nécessaire, la phase organique peut être neutralisée par polissage ;
- autre possibilité, éliminer les contaminants acides par un procédé d'extraction à l'aide d'un solvant (benzène, par exemple), de précipitation, de distillation ou autre traitement. L'acide nitrique résiduel peut être éliminé par extraction liquide-liquide à contre-courant et phases successives, puis reconcentré par distillation pour d'autres usages ;
- extraction par solvant à contre-courant et phases successives et extraction à la vapeur, généralement en combinaison. Ces méthodes permettent d'extraire jusqu'à 99,5 % du nitrobenzène des eaux usées, mais pas les

¹⁰BREF EIPPCB (2003)

¹¹ Kirk-Othmer (2006)

nitrophénols ou les acides picriques. Les extraits concentrés doivent être traités pour récupération ou être incinérés;

- procéder à une décomposition thermique sous pression pour éliminer les nitrophénols et l'acide picrique dans les eaux de lavage alcalin. Après extraction du résidu de nitrobenzène et de benzène, les eaux usées doivent être chauffées à une température proche de 300°C et sous une pression de 100 bars ;

Toluène Diisocyanate ¹²

Eaux usées produites par la nitration du toluène à l'aide de composés inorganiques (sulfate et nitrite / nitrate) et produits et sous-produits organiques (di- et trinitrocrésols).

Les mesures de prévention et de dépollution recommandées consistent, notamment, à:

- optimiser le procédé pour ramener les émissions à moins de 10 kg de nitrate/ tonne de DNT et abaisser fortement la teneur en nitrite, avant de poursuivre leur élimination par un traitement biologique. Les autres méthodes utilisées pour réduire la charge organique des effluents du procédé de nitration sont l'adsorption, l'extraction, la thermolyse/hydrolyse et l'oxydation. L'extraction (au toluène, par exemple), qui est la méthode la plus couramment utilisée, permet d'éliminer presque entièrement le DNT et de réduire la teneur en nitrocrésols à moins de 0,5 kg/t ;
- durant la préparation de diamine de toluène, extraire l'ammoniac. Les composés à faible température d'ébullition peuvent être séparés par distillation/extraction à la vapeur et détruits par incinération. L'eau de fabrication prétraitée peut être réutilisée dans le procédé de fabrication.

L'isopropanol utilisé le cas échéant peut être récupéré pour un usage ultérieur. L'isopropanol contenu dans les effluents de lavage peut faire l'objet d'un traitement biologique ;

- durant la phosgénéation des diamines de toluène, soumettre les effluents légèrement acides des colonnes de décomposition des gaz résiduels, qui contiennent des traces de solvant (o-dichlorobenzène), à un traitement biologique ou les envoyer dans une chambre de combustion avec récupération de chaleur et neutralisation des effluents halogénés ; et
- le procédé TDI produisant de l'eau dans les phases de nitration et d'hydrogénation, traiter cette eau par un procédé consistant normalement à concentrer les contaminants contenus dans l'eau par évaporation (effet simple ou effets multiples), recyclage ou combustion. L'eau traitée issue de ces procédés de concentration doit ensuite faire l'objet d'un traitement biologique avant d'être évacuée.

Effluents de la fabrication de composés halogénés ¹³

Les unités de fabrication de DCE/CVM produisent des effluents particuliers : eau de lavage et condensat de purification du DCE (contenant du CVM, du DCE, d'autres hydrocarbures chlorés volatils et des produits chlorés non volatils comme le chloral et le chloroéthanol), eau d'oxychloration, eau de rinçage des joints hydrauliques des pompes, pompes à vide et gazomètres, eau de nettoyage des opérations d'entretien et phase aqueuse discontinue du stockage de DCE brut (humide) et de fractions légères. Les principaux composés présents dans ces effluents sont les suivants :

- 1,2 dichloroéthane (DCE) et autres composés organiques chlorés volatils ;

¹² BREF EIPPCB (2003)

¹³ BREF EIPPCB (2003)

- Composés organiques chlorés non volatils ;
- Autres composés organiques comme le formiate de sodium glycol ;
- Catalyseur cuivre (en cas d'oxychloration à lit fluidisé) ;
- Composés de type dioxine (ayant une forte affinité avec les particules catalytiques).

Les mesures de prévention et de dépollution recommandées consistent, notamment, à :

- utiliser des réacteurs bouillants pour la chloration directe afin d'obtenir le DCE sous forme de vapeur, ce qui évite de devoir éliminer le catalyseur des effluents et du DCE ;
- extraire à la vapeur ou à l'air les composés organiques chlorés volatils tels que DCE, CVM, chloroforme et tétrachlorure de carbone. Les substances extraites peuvent être recyclées dans le procédé. Le strippage peut se faire par pression atmosphérique, par pression ou sous vide ;
- procéder à un traitement alcalin pour transformer les sous-produits d'oxychloration non volatils (chloral ou 2-chloroéthanol) en composés récupérables (chloroforme) ou dégradables (éthylène glycol, formiate de sodium) ;
- éliminer le catalyseur cuivre d'entraînement du procédé d'oxychloration par précipitation alcaline et séparation par décantation/floculation et récupération de boue ; et
- éliminer partiellement les dioxines et substances voisines (PCDD/F) produites durant l'oxychloration à lit fluidisé, dans la précipitation du cuivre, ainsi que les résidus catalytiques (boues métalliques). Le PCDD/F peut être encore éliminé par floculation et décantation ou filtration suivie d'un traitement biologique. L'adsorption sur charbon actif peut également être employée comme traitement complémentaire.

Eaux des essais hydrostatiques

Les tests hydrostatiques du matériel et des conduites comprennent des essais sous pression avec de l'eau (en général de l'eau filtrée non traitée) pour vérifier l'intégrité du système et détecter d'éventuelles fuites. Des additifs chimiques (inhibiteurs de corrosion, désoxygénants et colorants) sont souvent employés. Dans le cadre de la gestion des eaux des essais hydrostatiques, il importe de prendre des mesures de prévention et de dépollution qui consistent à :

- utiliser la même eau pour plusieurs essais ;
- réduire l'emploi d'inhibiteurs de corrosion et autres produits chimiques en minimisant le temps pendant lequel l'eau des essais reste dans le matériel ou la conduite ;
- s'il faut utiliser des additifs chimiques, choisir ceux-ci compte tenu des caractéristiques suivantes : concentration et dose, toxicité, biodégradabilité, biodisponibilité et bioaccumulation potentielle.

Si l'immersion des eaux d'essais hydrostatiques est la seule option possible, il convient d'établir un plan d'évacuation de ces eaux couvrant l'emplacement des points d'immersion en mer ou dans les eaux de surface, le taux de déversement, l'utilisation et la dispersion de produits chimiques, les risques écologiques, et les opérations de contrôle requises. L'immersion dans les eaux côtières peu profondes est à éviter.

Traitement des eaux usées industrielles

Parmi les différentes méthodes de traitement des eaux industrielles dans cette branche d'activité, on peut citer : le confinement des sources d'eaux usées et le prétraitement des flux concentrés d'eaux usées. Le traitement des eaux usées donne généralement recours à : des bacs à graisses, des écumeurs, la flottation à air dissous, des séparateurs d'hydrocarbures qui permettent de séparer les huiles des

solides flottables, des systèmes de filtration permettant de récupérer les solides filtrables, des systèmes de répartition des flux et des charges, la sédimentation des solides en suspension dans des clarificateurs, des traitements biologiques, le plus souvent aérobies, qui permettent de réduire la quantité de matière organique soluble (DBO), la chloration des effluents si une décontamination s'avère nécessaire, la déshumidification et l'élimination des résidus dans des décharges destinées spécifiquement aux déchets dangereux. Des mesures de contrôle d'ingénierie supplémentaires peuvent s'avérer nécessaires pour : i) contenir et traiter les composés organiques volatils récupérés après traitement des eaux usées issues des opérations industrielles ; ii) éliminer les composés organiques récalcitrants et les ingrédients actifs à l'aide de charbon actif ou par oxydation chimique avancée ; iii) réduire la toxicité des effluents à l'aide de technologies adaptées (osmose inversée, échange d'ions, charbon actif, etc.) ; iv) contenir et neutraliser les nuisances olfactives.

Les mesures de gestion des eaux usées industrielles et les différentes méthodes de traitement envisageables sont décrites dans les Directives EHS générales. Grâce à l'utilisation de ces techniques et à l'application de bonnes pratiques de gestion des eaux usées, les unités de fabrication devraient satisfaire aux critères définis par les valeurs de référence indiquées au tableau correspondant de la section 2 du présent document pour cette branche d'activité.

Autres eaux usées et consommation d'eau

Les directives sur la gestion des eaux usées non contaminées provenant des équipements sanitaires, des eaux de pluies non contaminées et des eaux d'égout sont présentées dans les Directives EHS Générales. Les écoulements d'eau contaminée doivent être acheminés de manière à passer par le système de traitement des eaux usées industrielles. Des recommandations pour réduire la consommation d'eau, en particulier dans les

sites où les ressources naturelles en eau sont limitées, sont fournies dans les Directives EHS Générales.

Matières dangereuses

Les installations de fabrication de COBP consomment et produisent des quantités importantes de matières dangereuses, qu'il s'agisse de matières premières ou intermédiaires ou de produits finis. La manutention, le stockage et le transport de ces matières doivent s'effectuer dans des conditions appropriées, afin de prévenir ou de limiter tout impact sur l'environnement et la santé. Les pratiques recommandées en matière de gestion, et en particulier de manutention, de stockage et de transport des matières dangereuses ainsi que les questions concernant les substances appauvrissant la couche d'ozone (SAO) sont présentées dans les Directives EHS générales.

Déchets et sous-produits

Lorsqu'ils sont bien gérés, les procédés de fabrication de COBP produisent une quantité négligeable de déchets solides dans des conditions normales d'exploitation. Les principaux déchets solides sont les catalyseurs usés, qui sont remplacés régulièrement, et les sous-produits.

Les méthodes de gestion recommandées pour les catalyseurs usés sont les suivantes :

- Bonne gestion du site, notamment l'immersion des catalyseurs pyrophoriques usés durant l'entreposage temporaire et le transport pour éviter des réactions exothermiques incontrôlées ; et
- Gestion du site par des entreprises spécialisées qui peuvent soit récupérer les métaux lourds (ou les métaux précieux) en utilisant dans la mesure du possible des procédés de récupération et de recyclage, soit gérer les catalyseurs usés suivant les méthodes de gestion des

déchets industriels recommandées dans les Directives EHS générales.

L'une des méthodes de gestion recommandées pour les produits non conformes est le recyclage dans des unités de production particulières pour réutilisation ou élimination. Les directives concernant l'entreposage, le transport et l'élimination des matières dangereuses et non dangereuses figurent dans les Directives EHS générales.

Fabrication d'oléfines inférieures

Le vapocraquage produit une quantité limitée de déchets solides, essentiellement des boues organiques, les catalyseurs et déshydratants usés, et le coke. Chaque déchet doit être traité au cas par cas et peut être recyclé, valorisé ou réutilisé après traitement, ou bien encore incinéré et mis en décharge. Les déshydratants à tamis moléculaire et les catalyseurs d'hydrogénation d'acétylène peuvent être régénérés et réutilisés.

Fabrication d'aromatiques

Dans des conditions normales d'exploitation, aucune matière dangereuse n'est produite et pratiquement toutes les matières premières sont transformées en produits utiles ou en gaz de combustion. Les principaux déchets solides produits et les méthodes de traitement et d'élimination sont les suivants :

- Les catalyseurs utilisés dans l'hydrogénation en phase liquide ou gazeuse des oléfines/dioléfines et le sulfure : ils sont généralement traités pour récupérer les métaux réutilisables ;
- L'argile extraite des oléfines : celle-ci est mise en décharge ou incinérée ;
- Les adsorbants (alumine ou tamis moléculaires) utilisés pour la séparation du xylène : ils sont mis en décharge ;

- Les boues/matières solides produites par polymérisation qui sont récupérées dans les matériels de fabrication pendant les activités d'entretien : elles sont incinérées ou utilisées sur place comme combustible ; et
- Les matières contaminées par les hydrocarbures et les boues huileuses (provenant des solvants, du traitement biologique et de la filtration des eaux) : elles sont incinérées et la chaleur ainsi produite est récupérée.

Fabrication de composés oxygénés

Formaldéhyde

Les procédés à l'argent et aux oxydes produisent une quantité négligeable de déchets solides en régime normal. Presque tous les catalyseurs utilisés dans les réacteurs et pour l'oxydation des effluents gazeux peuvent être régénérés. On peut observer une petite accumulation de para-formaldéhyde solide (principalement aux points de condensation de l'équipement et des conduites) qui est éliminé lors de l'entretien. Des filtres peuvent également être utilisés pour la purification du formaldéhyde. Dans le procédé aux oxydes, le fluide caloporteur usé est le plus souvent récupéré et recyclé ou incinéré.

Oxyde d'éthylène/éthylène glycol

Le catalyseur utilisé pour la fabrication d'OE, qui consiste en particules d'argent finement divisées sur un support solide (comme l'alumine), est envoyé dans un récupérateur externe pour récupérer l'argent utilisable. Après récupération de l'argent, le support inerte doit être éliminé.

Les résidus liquides de glycol lourd peuvent être soit réutilisés comme tels soit fractionnés pour obtenir des glycols commercialisables afin de réduire le volume à éliminer.

Le résidu liquide de la récupération d'OE peut être distillé pour obtenir des glycols utilisables et un résidu lourd contenant des

sels (qui sera vendu ou incinéré). Les liquides peuvent également être réutilisés sans distillation.

Acide téréphtalique/téréphtalate de diméthyle

Les mises en marche, les arrêts et les opérations d'entretien peuvent produire une faible quantité de TPA et de DMT impurs. Des résidus semi-solides peuvent également se former durant la distillation. Ces déchets peuvent être incinérés.

Esters acryliques

Les déchets solides issus de la fabrication d'esters acryliques proviennent des catalyseurs d'oxydation usés qui sont remplacés lors des révisions générales régulières et qui contiennent du bismuth, du molybdène, du vanadium et éventuellement de faibles quantités de tungstène, de cuivre, de tellurium et d'arsenic sur une croûte de silicium et de polymère. Ils sont recueillis durant l'entretien des colonnes, des colonnes de stripping, des conteneurs et des tuyaux.

Fabrication de composés azotés

Acrylonitrile¹⁴

Le cyanure d'hydrogène est un coproduit qui se forme dans les réacteurs d'acrylonitrile et peut être récupéré comme produit de tête dans le train de purification. Il est réutilisé ou transformé sur place en d'autres produits.

L'acétonitrile est un coproduit qui se forme dans les réacteurs d'acrylonitrile et est séparé comme produit de tête dans la colonne de distillation. Cet effluent contient également du cyanure d'hydrogène. Du sulfate d'ammonium se forme dans la zone de trempage du procédé. L'ammoxydation a lieu dans les réacteurs à lit fluidisé et le catalyseur est retenu dans les

réacteurs à cyclones mais certains catalyseurs sont perdus et s'échappent durant le trempage.

Les méthodes de gestion recommandées consistent, notamment, à :

- réutiliser dans toute la mesure du possible le cyanure d'hydrogène, l'acétonitrile et le sulfate d'ammonium recueillis ;
- Si le cyanure d'hydrogène ne peut être récupéré, l'incinérer par torchage ou incinération ;
- récupérer l'acétonitrile brut dans l'unité centrale pour poursuivre sa purification. S'il n'est pas possible de le récupérer, brûler la veine liquide d'acétonitrile ou mélanger l'acétonitrile brut avec le flux de sortie de l'absorbeur pour le brûler (avec récupération d'énergie) ;
- récupérer le sulfate d'ammonium sous forme de cristaux ou, à défaut, le convertir en acide sulfurique ;
- séparer les fines de catalyseur par décantation ou filtration et les brûler ou les mettre en décharge ;
- minimiser les résidus lourds en réduisant la formation de fines et les pertes de catalyseur ; éviter la dégradation des produits en utilisant un régime modéré et en ajoutant des agents stabilisants ;
- recueillir les résidus lourds au fond de la colonne de distillation et/ou dans le système de trempage avec les fines de catalyseur, puis les incinérer sur place ou hors place.

Caprolactame

Le sulfate d'ammonium est un sous-produit des procédés d'oxydation et de neutralisation. Il est généralement réutilisé comme engrais.

Toluène diisocyanate

¹⁴ BREF EIPPCB (2003)

Le catalyseur d'hydrogénation récupéré est recyclé après centrifugation. Une partie est purgée et peut être régénérée par des entreprises spécialisées, incinérée ou prétraitée avant élimination. Les déchets organiques issus de la fabrication de DNT, TDA et TDI sont généralement incinérés.

Fabrication de composés halogénés¹⁵

Le procédé de fabrication de DCE/CVM produit des résidus liquides (sous-produits) extraits du train de distillation du DCE. Ces résidus sont un mélange d'hydrocarbures chlorés comprenant des composés plus lourds que le DCE (tels que des composés cycliques ou aromatiques chlorés) et des composés légers (hydrocarbures chlorés C1 et C2 ayant une température d'ébullition plus faible que le DCE).

Les résidus ayant une teneur pondérale en chlore supérieure à 60 % peuvent être récupérés sous les formes suivantes :

- produits de base pour la fabrication de solvants chlorés tels que le tétrachlorure de carbone / tétrachloroéthylène ;
- chlorure d'hydrogène gazeux réutilisé dans l'oxychloration ;
ou
- solution d'acide chlorhydrique commercialisable.

Les principaux déchets solides des unités de fabrication de DCE/CVM sont le catalyseur d'oxychloration, les résidus de chloration directe et le coke. Les boues de traitement des eaux usées, les citernes à boues et les opérations d'entretien produisent également des déchets génériques. Les mesures de gestion recommandées consistent, notamment, à :

- éliminer les catalyseurs d'oxychloration usés régulièrement (par entraînement des fines dans les réacteurs à lit fluidisé) ou périodiquement (lorsque les réacteurs à lit fixe doivent être remplacés). Selon le procédé utilisé, le catalyseur est

récupéré à l'état sec ou humide après décantation et/ou filtration des eaux usées. Des particules organiques lourdes chlorées (par exemple, dioxines) en faible quantité ou à l'état de traces sont adsorbées sur les déchets de catalyse ; la concentration de ces contaminants détermine la méthode d'évacuation (généralement incinération ou mise en décharge).

- les résidus de chloration directe étant généralement des sels de fer inorganiques purs ou mélangés, dans la chloration à haute température, les résidus sont récupérés avec les composés lourds inorganiques sous forme de solides en suspension. Dans la chloration à basse température, les résidus sont récupérés avec les eaux usées et la précipitation des alcalins est nécessaire avant la séparation par décantation ou filtration, éventuellement avec le catalyseur d'oxychloration usé ;
- le coke produit par le craquage thermique du DCE contenant des hydrocarbures chlorés résiduels, mais pas de PCDD/F, il est éliminé du CVM par filtration. Il provient également du décokage de l'unité de craquage ;
- procéder, si besoin est, à la purification finale du CVM en neutralisant l'acidité avec de la chaux, qui doit ensuite être éliminée.

Bruit

Les sources de bruit les plus courantes sont les machines tournantes de grande taille telles que compresseurs et turbines, pompes, moteurs électriques, refroidisseurs d'air, réchauffeurs à combustibles et dispositifs de torchage, ainsi que la dépressurisation en cas d'urgence. Les directives concernant la prévention et la réduction du bruit figurent dans les Directives EHS générales.

¹⁵ BREF EIPPCB (2003)

1.2 Hygiène et sécurité au travail

Les problèmes d'hygiène et de sécurité au travail susceptibles de se poser durant la construction et le démantèlement des installations de fabrication de COBP sont semblables à ceux rencontrés dans d'autres installations industrielles, et les mesures à prendre pour gérer ces problèmes sont décrites dans les Directives EHS générales.

Les questions d'hygiène et de sécurité au travail propres à chaque installation doivent être identifiées sur la base d'une analyse de la sécurité au travail ou d'une évaluation globale des risques, en utilisant une méthode établie telle qu'une étude d'identification des risques [HAZID], une étude sur les risques et l'exploitabilité [HAZOP] ou une évaluation quantitative des risques [QRA]. En règle générale, il est important, dans le cadre de la planification de la gestion des questions de santé et de sécurité, d'adopter une démarche systématique et structurée incorporant les actions de prévention et de maîtrise des risques sanitaires et sécuritaires d'origine physique, chimique, biologique et radiologique décrites dans les Directives EHS générales.

Les risques les plus significatifs en matière d'hygiène et de sécurité au travail sont associés à l'exploitation des installations COBP et rentrent dans les catégories suivantes :

- Sécurité des opérations
- Risques chimiques

Les principaux risques doivent être gérés conformément à la réglementation internationale et aux meilleures pratiques (Recommandations de l'OCDE¹⁶, Directive Seveso II de l'UE¹⁷ et Règlement de l'Agence pour la protection de l'environnement

¹⁶ Principes directeurs de l'OCDE pour la prévention, la préparation et l'intervention en matière d'accidents chimiques, deuxième édition (2003)

¹⁷ Directive 96/82/EC du Conseil de l'UE, ou Directive Seveso II, amendée par la Directive 2003/105/EC.

des États-Unis sur le programme de gestion des risques [USA EPA Risk Management Program Rule]¹⁸, par exemple).

Sécurité des opérations

Des protocoles garants de la sécurité des opérations doivent être suivis en raison des caractéristiques propres à cette branche d'activité qui fait intervenir des réactions chimiques complexes, l'utilisation de matières dangereuses (composés toxiques, réactifs, inflammables ou explosifs) et des réactions de synthèse organique en plusieurs étapes. Pour gérer la sécurité des opérations, il importe de prendre des mesures qui consistent à :

- évaluer les dangers physiques que les matériaux utilisés et les réactions chimiques peuvent présenter ;
- réaliser des analyses des risques liés aux pratiques de chimie industrielle et d'ingénierie utilisées, y compris en matière de thermodynamique et de cinétique ;
- examiner les procédures d'entretien préventif et l'intégrité mécanique des installations et des équipements industriels ;
- former le personnel ;
- formuler des consignes d'exploitation et des procédures d'intervention d'urgence.

Incendies et explosions

Les principaux risques en matière de sécurité sont liés à la manipulation et à l'entreposage de grandes quantités de produits COBP inflammables ou hautement inflammables (oléfines inférieures, aromatiques, MTBE, oxyde d'éthylène, esters acryliques et acide acrylique) à une température et une pression élevées, de gaz combustibles et d'agents de traitement chimique. Les explosions et incendies dus à des rejets

¹⁸ EPA, 40 CFR Part 68, 1996 — Dispositions relatives à la prévention des accidents chimiques

accidentels sont les principaux accidents signalés dans les installations de production de COBP. Ces accidents peuvent causer une exposition importante des employés et, dans certains cas, des populations locales, selon la quantité et le type de substances chimiques volatiles et inflammables accidentellement libérées.

Il convient, pour atténuer les risques d'explosion de nappes de gaz, de prendre des mesures qui consistent à :

- installer des systèmes de détection des fuites et autres appareils permettant de détecter rapidement les rejets ;
- séparer les aires de traitement, les aires de stockage, les zones de services généraux et les zones de sécurité, et adopter des distances de sécurité¹⁹ ;
- éliminer les sources potentielles d'incendie ;
- contrôler les opérations et les procédures et éviter les mélanges gazeux dangereux ;
- éliminer ou diluer les substances rejetées et réduire la zone affectée par la défaillance du confinement ; et
- élaborer, mettre en place et maintenir un plan de gestion des situations d'urgence indiquant les mesures d'urgence à prendre pour protéger le personnel et les populations locales contre les rejets de produits toxiques.

Les risques d'incendie et d'explosion sont également liés aux réactions d'oxydation (du propylène, par exemple) et à la gestion des produits. Les réacteurs doivent être installés selon des critères de conception appropriés²⁰, par exemple pour gérer le mélange explosif de poudres (acide téréphtalique / téréphtalate de diméthyle) avec l'air.

¹⁹ Ces distances sont basées sur les études de sécurité propres à l'installation, compte tenu de la probabilité des risques et des normes ou directives applicables (par exemple, API, NFPA).

²⁰ NFPA 654 : Norme de prévention des incendies et des explosions de poussières liés à la fabrication, au traitement et à la manipulation de particules solides combustibles

Oxyde d'éthylène

L'oxyde d'éthylène est une substance toxique et cancérigène qui est inflammable à l'état gazeux, même sans mélange avec l'air, et peut se décomposer en explosant. En raison de ses propriétés chimiques, certaines techniques sont de rigueur pour éviter toute perte. En particulier, les dispositifs de stockage et de chargement doivent être conçus de façon à éviter les fuites et l'entrée d'air ou d'impuretés susceptibles de provoquer une réaction dangereuse avec l'oxyde d'éthylène, et inclure un système de retour de vapeur pendant le chargement pour minimiser les flux gazeux manipulés.

Esters acryliques

L'oxydation du propylène est un procédé dangereux qui demande la plus grande prudence, principalement à cause du risque d'inflammation²¹. Les opérations de stockage et le transport de l'acide et des esters acryliques doivent aussi être soigneusement conçues et gérées compte tenu des risques d'explosion en cas de polymérisation incontrôlée^{22,23}.

L'acide acrylique est inhibé par le para-hydro-xyanisole, qui est actif en présence de l'air. Il est facilement inflammable en cas de surchauffe. Il doit être conservé dans des cuves en acier inoxydable, en contact avec une atmosphère contenant 5 à 21 % d'oxygène, à une température comprise entre 15 et 25°C pour éviter la surchauffe ou la congélation. La décongélation de l'acide acrylique congelé peut provoquer une polymérisation incontrôlée ; ce produit doit donc être décongelé en milieu contrôlé, à une température modérée.

²¹ J. R. Phimister, V. M. Bier, H. C. Kunreuther, directeurs de publication, National Academy of Engineering. Accident Precursor Analysis and Management: Reducing Technological Risk Through Diligence (2004)

²² Acrylic acid - A summary of safety and handling, 3^e édition (2002); Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers, ICSHAM

²³ Acrylate esters - A summary of safety and handling, 3^e édition, 2002 ; Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers, ICSHAM

Acrylonitrile et cyanure d'hydrogène²⁴

Compte tenu de la nature dangereuse de ces deux composés, il faut prendre des mesures de sécurité particulières pour leur fabrication, leur entreposage et leur manipulation. Le cyanure d'hydrogène est une substance réactive toxique qui ne peut être entreposée que quelques jours. S'il ne peut être vendu ou utilisé, il doit être brûlé. Il faut donc veiller à ce que les installations aient les moyens de détruire tout le cyanure d'hydrogène produit. L'acrylonitrile peut se polymériser en présence d'un amorceur et est inflammable. Il faut donc ajouter des stabilisants au produit et prendre les mesures requises pour éviter l'entrée accidentelle d'impuretés susceptibles de réagir ou de provoquer une réaction d'emballement.

Nitrobenzène²⁵

Le nitrobenzène est une substance très toxique, de même que ses sous-produits de fabrication (nitrophénols et acide picrique). Dans les zones à forte concentration de vapeur (>1 ppm), il convient de porter un masque respiratoire complet relié à une cartouche de protection contre les vapeurs organiques ou un appareil respiratoire à adduction d'air.

La fabrication de nitrobenzène pose de graves risques d'incendie et d'explosion liés au risque d'emballement de la réaction de nitration²⁶ et au caractère explosif des sous-produits tels que le dinitrobenzène et le trinitrobenzène, les nitrophénols et l'acide picrique. Il importe d'assurer une conception et un contrôle très précis du réacteur de nitration. Durant la distillation et la purification, il faut prendre des mesures pour éviter des températures élevées, une forte concentration des sous-produits et la contamination par des bases et acides forts ainsi

que par des substances corrosives afin d'atténuer les risques d'explosion²⁷.

Toluène diisocyanate (TDI)²⁸

La fabrication du TDI fait intervenir un grand nombre de substances dangereuses, certaines en grande quantité, comme notamment le chlore, le TDA, le monoxyde de carbone, le phosgène, l'hydrogène, l'acide nitrique, les oxydes d'azote, le DNT et le toluène.

Le contact avec l'eau et des composés de base tels que la soude caustique, les amines ou autres substances similaires est à éviter, car leur réaction avec le TDI libère de la chaleur et du CO₂. La libération de CO₂ dans des conteneurs ou des lignes de transfert hermétiques peut provoquer une rupture violente de ces conteneurs ou lignes. Les mesures d'atténuation des risques consistent, notamment, à :

- conserver le TDI en milieu sec en utilisant de l'azote sec ou de l'air sec ;
- munir d'un capuchon protecteur toutes les lignes d'arrivée et de sortie des cuves de stockage ;
- entretenir et conserver tous les raccords de tuyauterie en milieu sec ;
- ne pas fermer hermétiquement les cuves de TDI contaminées, ou suspectées d'avoir été contaminées par l'eau ;
- veiller à ce que le DNT pur lavé ne soit pas porté à une température de plus de 200 °C pour éviter tout risque de décomposition ;
- manipuler le phosgène avec le plus grand soin, comme suit :

²⁴ BREF EIPPCB (2003)

²⁵ IPCS (International Programme on Chemical Safety), Environmental Health Criteria 230, Nitrobenzene. Consulter le site : <http://www.inchem.org/>

²⁶ R.V.C. Carr, Thermal hazards evaluation of aromatic nitration with nitric acid, Conférence sur la nitration (1983)

²⁷ Japan Science and Technology Agency (JST), Failure knowledge database, Explosion at a nitrobenzene distillation column due to the lowering of reduced pressure from power failure. Consulter le site : <http://shippai.jst.go.jp/en/Search>

²⁸ BREF EIPPCB (2003)

- effectuer toutes les manipulations de phosgène dans des locaux fermés ;
- installer des capteurs de phosgène pour surveiller les concentrations à l'intérieur des bâtiments ;
- si des traces de phosgène sont détectées, capter et traiter tout l'air contaminé (par exemple, par lavage alcalin) ;
- installer un rideau de vapeur d'ammoniac autour de l'unité de production de phosgène. L'ammoniac est ajouté à la vapeur pour provoquer une réaction avec le phosgène en cas de libération de ce dernier. Une autre option consiste à construire une enceinte de confinement.

Risques chimiques

En cas de libération de COBP, le personnel peut être exposé à des concentrations dangereuses de ces produits. Des composés toxiques et cancérigènes (aromatiques, formaldéhyde, oxyde d'éthylène, acrylonitrile, cyanure d'hydrogène, nitrobenzène, toluène diisocyanate, chlorure de vinyle, 1,2 dichloroéthane, tétrachlorure de carbone et substances apparentées aux dioxines, principalement l'octo-chlorodibenzofurane produit dans la réaction d'oxychloration) interviennent dans le procédé et sont entreposés sur place.

Il importe de prendre les mesures suivantes :

- installer dans la mesure du possible des détecteurs de gaz dans les zones dangereuses ;
- éviter les déversements et prendre les mesures nécessaires pour les contenir et limiter leur ampleur ;
- assurer une ventilation adéquate à tous les endroits où des substances dangereuses et toxiques sont manipulées ;
- installer des systèmes d'extraction et de filtration d'air dans tous les locaux exposés à des émissions et aux poussières.

Les mesures à prendre pour réduire le risque de rejets toxiques durant la manipulation ou l'entreposage de produits dangereux sous pression, réfrigérés ou liquides consistent à :

- éviter de placer les cuves de stockage à proximité des installations où il existe un risque d'incendie ou d'explosion ;
- entreposer les produits en vrac de préférence dans des installations frigorifiques car leur libération initiale, en cas de fuite dans un réservoir ou une ligne, est plus lente que dans le cas d'un système d'entreposage sous pression ;
- considérer les options d'entreposage du CVM liquide à froid ou sous terre. En cas d'enfouissement sous terre, il est nécessaire d'employer des réservoirs spéciaux et d'assurer un suivi des impacts environnementaux afin de gérer les risques de contamination du sol et des eaux souterraines.

Les risques d'exposition aux substances et composés chimiques durant l'exploitation et l'entretien réguliers des installations doivent être gérés sur base de résultats d'une étude sur la sécurité et l'hygiène du travail et conformément aux directives en la matière qui figurent dans les Directives EHS générales.

1.3 Santé et sécurité de la population

Les risques les plus graves pour la santé et la sécurité de la population sont ceux liés à l'exploitation des installations de production de COBP car des incendies et des explosions peuvent se produire durant la fabrication des produits, leur manipulation ou leur transport à l'extérieur des installations, causant de graves accidents. Les directives concernant la gestion de ces questions sont présentées ci-après et dans les sections pertinentes des Directives EHS générales, à savoir : sécurité du transport, transport de matières dangereuses, et

préparation à des situations d'urgence et interventions en cas d'urgence.

La conception des installations de pesticides doit être assortie de mesures de précaution visant à réduire au minimum et à maîtriser les risques auxquels les populations sont exposées. Il s'agit notamment de :

- identifier les scénarios plausibles d'accidents attribuables à la conception ;
- évaluer les effets d'accidents potentiels dans les zones avoisinantes ;
- choisir soigneusement l'emplacement des installations en tenant compte des récepteurs locaux, des conditions météorologiques (direction des vents dominants, entre autres), des ressources en eau (vulnérabilité des nappes phréatiques, par exemple), et déterminer les distances de sécurité à prévoir entre les installations et les zones résidentielles, commerciales ou industrielles.
- définir les mesures de prévention et d'atténuation des risques à prendre ;
- informer les populations locales et associer ces dernières aux travaux de préparation aux situations d'urgence et aux exercices connexes ainsi qu'aux plans d'intervention d'urgence en cas d'accident grave.

Les incidences de la fermeture des unités de production de COBP sur la santé et la sécurité des populations locales sont les mêmes que pour la plupart des grandes installations industrielles. Elles sont examinées dans les sections pertinentes des Directives EHS générales, notamment : sécurité des transports, évacuation des déchets de démolition pouvant contenir des matières dangereuses, et autres impacts liés aux conditions matérielles et à la présence de matières dangereuses après l'abandon du site.

2.0 Indicateurs de performance et suivi des résultats

2.1 Environnement

Directives pour les émissions et les effluents

Les tableaux 1 et 2 indiquent les valeurs de référence applicables aux émissions et aux effluents dans ce secteur. Les valeurs indiquées pour les émissions et les effluents industriels dans cette branche d'activité correspondent aux bonnes pratiques internationales dans ce domaine, telles qu'exprimées par les normes pertinentes des pays qui ont des cadres réglementaires reconnus. En principe, ces directives doivent pouvoir être suivies sous des conditions normales d'exploitation, dans des installations conçues et gérées selon les règles, en appliquant les techniques de prévention et de lutte antipollution décrites dans les précédentes sections de ce document.

Les valeurs relatives aux émissions s'appliquent aux émissions inhérentes au processus de fabrication. Les directives concernant les émissions produites par les opérations de combustion associées aux activités de cogénération de centrales ayant une puissance installée ne dépassant pas 50 MWth figurent dans les Directives EHS générales. Les émissions des centrales électriques de plus grande taille sont présentées dans les Directives EHS pour l'électricité thermique. Des informations sur les conditions ambiantes basées sur la charge totale des émissions sont présentées dans les Directives EHS générales.

Les valeurs de référence relatives aux effluents s'appliquent aux effluents traités directement rejetés dans les eaux de surface destinées à un usage général. Des niveaux de rejet propres à chaque site peuvent être définis en fonction des conditions d'utilisation des systèmes publics de collecte et de traitement des eaux d'égout, le cas échéant, ou, dans le cas des effluents

rejetés directement dans les eaux de surface, sur la base de la classification des usages des ressources en eau réceptrices décrites dans les Directives EHS générales. Les valeurs indiquées au tableau 1 doivent être relevées, pour des effluents non dilués, pendant au moins 95 % du temps d'exploitation de l'usine ou de l'unité considérée, calculé sur la base du nombre annuel d'heures d'exploitation. Tout écart par rapport à ces valeurs limites qui tiendrait à des conditions locales propres au projet considéré doit être justifié dans l'évaluation environnementale.

Tableau 1. Directives concernant les émissions atmosphériques ^a		
Polluant	Unité	Valeur de référence
Particules	mg/Nm ³	20
Oxydes d'azote	mg/Nm ³	300
Chlorure d'hydrogène	mg/Nm ³	10
Oxydes de soufre	mg/Nm ³	100
Benzène	mg/Nm ³	5
1,2-Dichloroéthane	mg/Nm ³	5
Chlorure de vinyle (CVM)	mg/Nm ³	5
Acrylonitrile	mg/Nm ³	0,5 (incinération) 2 (lavage)
Ammoniac	mg/Nm ³	15
Composés organiques volatils (COV)	mg/Nm ³	20
Métaux lourds (total)	mg/Nm ³	1,5
Mercure et composés	mg/Nm ³	0,2
Formaldéhyde	mg/m ³	0,15
Éthylène	mg/Nm ³	150
Oxyde d'éthylène	mg/m ³	2
Cyanure d'hydrogène	mg/m ³	2
Sulfure d'hydrogène	mg/m ³	5
Nitrobenzène	mg/m ³	5
Composés organiques sulfurés et mercaptans	mg/m ³	2
Phénols, crésols et xylols (comme le phénol)	mg/m ³	10
Caprolactame	mg/m ³	0,1
Dioxines/furanes	ng TEQ/Nm ³	0,1
a. À sec, 273K (0°C), 101,3 kPa (1 atmosphère), 6 % O ₂ pour les combustibles solides ; 3 % O ₂ pour les combustibles liquides et gazeux.		

Utilisation de ressources, consommation d'énergie, production d'émissions et de déchets

On trouvera au tableau 3 des exemples d'indicateurs de consommation de ressources et d'énergie pour les principaux produits, et au tableau 4, des exemples d'indicateurs de

production d'émissions et de déchets, dans un but de comparaison. Les projets industriels doivent s'efforcer d'améliorer systématiquement leurs performances dans ces domaines.

Tableau 2. Directives concernant les effluents

Polluant	Unité	Valeur de référence
pH	S.U.	6 - 9
Augmentation de température	°C	≤3
DBO ₅	mg/l	25
DCO	mg/l	150
Azote total	mg/l	10
Phosphore total	mg/l	2
Sulfure	mg/l	1
Huile et graisse	mg/l	10
TSS	mg/l	30
Cadmium	mg/l	0,1
Chrome (total)	mg/l	0,5
Chrome (hexavalent)	mg/l	0,1
Cuivre	mg/l	0,5
Zinc	mg/l	2
Plomb	mg/l	0,5
Nickel	mg/l	0,5
Mercuré	mg/l	0,01
Phénol	mg/l	0,5
Benzène	mg/l	0,05
Chlorure de vinyle (CVM)	mg/l	0,05
1,2 Dichloroéthane (DCE)	mg/l	1
Composés organiques halogénés adsorbables (COHA)	mg/l	1
Toxicité	Déterminée au cas par cas	

Suivi des impacts environnementaux

Des programmes de suivi des impacts environnementaux dans cette branche d'activité doivent être mis en place de manière à couvrir toutes les activités susceptibles d'avoir des impacts environnementaux significatifs dans des conditions normales ou anormales d'exploitation. Les activités de suivi des impacts environnementaux doivent être basées sur des indicateurs directs ou indirects d'émissions, d'effluents, et d'utilisation des ressources applicables au projet considéré.

Les activités de suivi doivent être suffisamment fréquentes pour fournir des données représentatives sur les paramètres considérés. Elles doivent être menées par des personnes ayant reçu la formation nécessaire à cet effet, suivant des procédures de suivi et de tenue des statistiques et utilisant des instruments bien calibrés et entretenus. Les données fournies par les activités de suivi doivent être analysées et examinées à intervalles réguliers et comparées aux normes d'exploitation afin de permettre l'adoption de toute mesure corrective nécessaire. De plus amples informations sur les méthodes d'échantillonnage et d'analyse des émissions et des effluents applicables figurent dans les Directives EHS générales.

Tableau 3. Consommation de ressources et d'énergie

Produit	Paramètre	Unité	Référence industrielle
Oléfines inférieures	Consommation d'énergie (éthane)	GJ/t éthylène	15-25
	Consommation d'énergie (naphta)	GJ/t éthylène	25-40
	Consommation d'énergie (gazole)	GJ/t éthylène	40-50
Aromatiques	Vapeur	Kg/t charge d'alimentation	0,5-1
Formaldéhyde Procédé argent ou oxyde	Electricité	Kwh/t formaldéhyde	100/200-225
CVM	Énergie	MWh/t CVM	1,2-1,3

Source : BREF EIPPCB (2003)

2.2 Hygiène et sécurité au travail

Directives sur l'hygiène et la sécurité au travail

Les résultats obtenus dans le domaine de l'hygiène et de la sécurité au travail doivent être évalués par rapport aux valeurs limites d'exposition professionnelle publiées à l'échelle internationale, comme les directives sur les valeurs limites d'exposition (TLV®) et les indices d'exposition à des agents biologiques (BEIs®) publiés par American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)²⁹, *Pocket Guide to Chemical Hazards* publié par United States National Institute for Occupational Health and Safety (NIOSH)³⁰, les valeurs plafonds autorisées (PEL) publiées par Occupational Safety and Health Administration of the United States (OSHA)³¹, les valeurs limites d'exposition professionnelle de caractère indicatif publiées par les États membres de l'Union européenne³², ou d'autres sources similaires.

Fréquence des accidents mortels et non mortels

Il faut s'efforcer de ramener à zéro le nombre d'accidents du travail dont peuvent être victimes les travailleurs (employés et sous-traitants) dans le cadre d'un projet, en particulier les accidents qui peuvent entraîner des jours de travail perdus, des lésions d'une gravité plus ou moins grande, ou qui peuvent être mortels. Les chiffres enregistrés pour le projet concerné peuvent être comparés à ceux des installations de pays développés opérant dans la même branche d'activité, présentés dans des publications statistiques (par exemple US Bureau of Labor Statistics et UK Health and Safety Executive)³³.

²⁹ Consulter : <http://www.acgih.org/TLV/> et <http://www.acgih.org/store/>

³⁰ Consulter : <http://www.cdc.gov/niosh/npg/>

³¹ Consulter :

http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARD_DS&p_id=9992

³² Consulter : http://europe.osha.eu.int/good_practice/risks/ds/oel/

³³ Consulter : <http://www.bls.gov/iif/> and

<http://www.hse.gov.uk/statistics/index.htm>

Tableau 4. Production d'émissions et d'effluents/coproduits

Produit	Paramètre	Unité	Référence industrielle
Oléfines inférieures	Alcènes	t/y	2500
	CO, NOx	"	200
	SOx	"	600
	COV	kg/t éthylène	0,6-10
	Eaux usées	m ³ /h	15
	Pertes totales d'hydrocarbures	% charge/ kg/t éthylène	0,3-0,5/5-15
Aromatiques	NOx	kg/t charge d'alimentation	0-0,123
	SO ₂	kg/t charge d'alimentation	0-0,146
Acrylonitrile	Cyanure d'hydrogène	kg/t acrylonitrile	90-120
	Acétonitrile	kg/t acrylonitrile	5-32
	Sulfate d'ammonium	kg/t acrylonitrile	115-200
Caprolactame Procédé Basf/Rasig	Sulfate d'ammonium	t/t caprolactame	2,5-4,5
TDI	COD/TOC	Kg/t TDI	6/2
	Nitrate, nitrite / sulfate	Kg/t TDI	15,10/24
CVM	Résidus liquides	kg/t CVM	25-40
	Catalyseur oxydant	kg/t CVM	10-20
	Sels de fer	kg/t CVM	10-50
	Coke	kg/t CVM	0.1-0.2

Source: BREF EIPPCB (2003)

Suivi de l'hygiène et de la sécurité au travail

Il est nécessaire d'assurer le suivi des risques professionnels liés aux conditions de travail spécifiques au projet considéré. Ces activités doivent être conçues et poursuivies par des experts agréés³⁴ dans le contexte d'un programme de suivi de l'hygiène et de la sécurité au travail. Les installations doivent par ailleurs tenir un registre des accidents du travail, des maladies,

³⁴ Les professionnels agréés peuvent être des hygiénistes industriels diplômés, des hygiénistes du travail diplômés, des professionnels de la sécurité brevetés ou tout titulaire de qualifications équivalentes.

des événements dangereux et autres incidents. De plus amples informations sur les programmes de suivi de l'hygiène et de la sécurité au travail sont données dans les Directives EHS générales.

3.0 Bibliographie et sources d'informations supplémentaires

Carr, R.V.C. 1983. Thermal Hazards Evaluation of Aromatic Nitration with Nitric Acid. Nitration Conference, Menlo Park, Californie, 27-29 juillet 1983.

Commission européenne. 1996. Directive 96/82/EC concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents impliquant des substances chimiques (Seveso II) – Prévention, plans et interventions d'urgence, dont le champ d'application a été élargi par la Directive 2003/105/EC. Disponible à <http://ec.europa.eu/environment/seveso/index.htm>

Commission européenne. 2000. Directive 2000/76/EC du Parlement européen et du Conseil en date du 4 décembre sur l'incinération des déchets. Disponible à : <http://europa.eu/scadplus/leg/en/lvb/l28072.htm>

Commission européenne. 2003. European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB) Reference Document on Best Available Techniques (BREF) for Large Volume Organic Chemicals. February 2003. Séville: EIPPCB. Disponible à : <http://eippcb.jrc.es/pages/FAactivities.htm>

Conseil européen des producteurs de PCV (ECVM). 1994. Industry Charter for the Production of VCM and PVC (Suspension Process). Bruxelles : ECVM. Disponible à <http://www.ecvm.org/img/db/SPVCcharter.pdf>

Convention d'Oslo et de Paris pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est. OSPAR Decision 98/4 on Emission and Discharge Limit Values for the Manufacture of Vinyl Chloride Monomer (VCM) including the Manufacture of 1,2-dichloroethane (EDC). Londres : OSPAR. Disponible à : http://www.ospar.org/eng/html/dra/list_of_decrecs.htm#decisions

Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat - GIEC. 2006. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Genève : IPCC. Disponible à <http://www.ipcc.ch/activity/srccs/index.htm>

Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers (ICSHAM). 2002. Acrylate Esters – A Summary of Safety and Handling, 3rd Edition.

International Programme on Chemical Safety (IPCS). Environmental Health Criteria 230. Nitrobenzene. Prepared by L. Davies. Publication conjointe du Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE), de l'Organisation mondiale du travail (OIT) et de l'Organisation mondiale de la santé (OMS). Genève : OMS. Disponible <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc230.htm>

Japan Science and Technology Agency (JST). Failure knowledge database. Disponible à <http://shippai.jst.go.jp/en/Search>

Kirk-Othmer, R.E. 2006. Encyclopedia of Chemical Technology. 5th Edition. New York, NY: John Wiley and Sons Ltd.

Ministère fédéral de l'environnement, de la protection de la nature et de la sûreté des réacteurs nucléaires de la République fédérale d'Allemagne (BMU). 2004. Ordonnance sur les eaux usées – AbwV. (Ordonnance sur les critères relatifs au rejet des eaux usées dans les eaux réceptrices). Promulgation de la nouvelle version de l'ordonnance en date du 17 juin 2004. Berlin : BMU. Disponible à http://www.bmu.de/english/water_management/downloads/doc/3381.php

Ministère fédéral de l'environnement, de la protection de la nature et de la sûreté des réacteurs nucléaires de la République fédérale d'Allemagne (BMU). 2002. First General Administrative Regulation Pertaining the Federal Emission Control Act (Technical Instructions on Air Quality Control – TA Luft). Berlin : BMU. Disponible à http://www.bmu.de/english/air_pollution_control/ta_luft/doc/36958.php

National Academy of Engineering. 2004. Eds. J.R. Phimister, V. M. Bier, H. C. Kunreuther. Accident Precursor Analysis and Management: Reducing Technological Risk Through Diligence. Washington : National Academies Press.

Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE). 2003. Guiding Principles for Chemical Accident Prevention, Preparedness and Response, Second Edition. Paris : OECD. Disponible à : <http://www2.oecd.org/guidingprinciples/>

Organisation des Nations Unies (ONU). 2003. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Model Regulations. Thirteenth revised edition. New York, NY: United Nations Publications. Disponible à <https://unp.un.org/>

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002. 6th edition. New York, NY: John Wiley and Sons Ltd. Disponible à <http://www.wiley-vch.de/vch/software/ullmann>

United Kingdom (UK) Environmental Agency. 2003. Sector Guidance Note IPPC S4.01- Guidance for the Large Volume Organic Chemical Sector. Bristol: Environmental Agency. Disponible à : <http://www.environment->

agency.gov.uk/business/444304/1290036/1290086/1290209/1308462/1245952/?lang=e#

United States (US) Environment Protection Agency (EPA). 40 CFR Part 63 — National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, Subpart F—National Emission Standard for Vinyl Chloride. Washington : US EPA. Disponible à <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-l.info/>

US EPA. 40 CFR Part 63 — National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, Subpart FFFF—National Emission Standards for Hazardous Air

Pollutants: Miscellaneous Organic Chemical Manufacturing. Washington : US EPA. Disponible à <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-l.info/>

US EPA. 40 CFR Part 68— Chemical accident prevention and provisions. Washington : US EPA. Disponible à <http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-l.info/>

US National Fire Protection Association (NFPA). 2006. NFPA 654: Standard for the Prevention of Fire and Dust Explosions from the Manufacturing, Processing, and Handling of Combustible Particulate Solids. Quincy, MA: NFPA. Disponible à : <http://www.nfpa.org/aboutthecodes/AboutTheCodes>

Annexe A : Description générale de la branche d'activité

La production de masse de composés organiques à base de pétrole (COBP) est le premier stade de l'industrie pétrochimique. Cette activité consiste à transformer les produits de raffinerie, par un ensemble d'opérations matérielles et chimiques, en différents produits chimiques de base, en général dans des complexes intégrés à fonctionnement continu. Les COBP sont utilisés en grand volume comme matières premières dans la synthèse de produits chimiques de plus grande valeur (solvants, plastiques et médicaments). La plupart des procédés de fabrication de COBP comprennent normalement les phases suivantes : approvisionnement en matières premières, synthèse, séparation / raffinage et manutention / entreposage.

Oléfines inférieures ³⁵

Les oléfines inférieures constituent le groupe le plus important de produits chimiques de base dans le secteur COBP et servent à la fabrication d'une large gamme de dérivés. Les produits de base peuvent être des gaz légers (comme l'éthane et les G.P.L.) ou des produits liquides de raffinage (naphta, gazole, etc.). Les produits de base plus lourds nécessitent en général des installations plus complexes et génèrent davantage de sous-produits (propylène, butadiène, benzène, etc.). Le vapocraquage est le procédé de fabrication de l'éthylène et du propylène le plus courant. Ce procédé est hautement endothermique puisque le craquage a lieu dans des fours à pyrolyse à des températures supérieures à 800°C. Les gaz sont comprimés et épurés à la soude caustique et aux amines pour éliminer les gaz acides et le dioxyde de carbone. La récupération et la purification des oléfines se font par séparation cryogénique. L'éthylène subit une opération de purification additionnelle, en vue d'éliminer l'éthane par distillation extractive

et l'acétylène par hydrogénation catalytique. Les complexes intégrés ont des systèmes de récupération d'énergie. Les opérations directement associées à la fabrication d'oléfines inférieures sont le prétraitement des produits de base, la récupération ou l'hydrogénation du butadiène, le chauffage ou le traitement à l'eau de l'essence, la concentration ou l'extraction du benzène, et le traitement du goudron. Les unités de fabrication d'oléfines doivent être équipées d'un dispositif de torchage des effluents gazeux en cas de conditions anormales et pour pouvoir réaliser certaines opérations en régime intermittent. En raison de la nature très volatile et inflammable des charges d'alimentation et des produits obtenus, les normes de sécurité les plus rigoureuses sont appliquées, ce qui permet de maintenir les pertes totales d'hydrocarbures dans l'unité de craquage à un faible niveau.

Aromatiques ³⁶

Le benzène, le toluène et les xylènes (BTX) sont fabriqués à partir de trois principaux produits de base : reformats du raffinage, essence de pyrolyse obtenue par vapocraquage, et benzène provenant du traitement du goudron de houille. Pour séparer les substances aromatiques des substances non aromatiques et isoler les produits purs, il faut utiliser des procédés de séparation physique (distillation azéotropique, distillation extractive, extraction liquide-liquide, cristallisation par congélation, adsorption, complexion avec BF₃/HF) et de conversion chimique (du toluène en benzène par hydrodésalkylation, en benzène et xylène par dismutation du toluène, et du xylène et m-xylène en p-xylène par isomérisation). L'éthylbenzène peut être séparé par superfractionnement avant le traitement du xylène.

³⁵ BREF EIPPCB (2003)

³⁶ Ibid.

L'éthylbenzène est obtenu par alkylation du benzène avec l'éthylène sur un catalyseur chlorure d'aluminium ou zéolithe. Les impuretés (méthane, hydrogène et éthane) sont généralement brûlées. La zéolithe est régénérée par recirculation d'azote contenant de l'oxygène, ce qui libère du dioxyde de carbone. Le styrène est généralement fabriqué en deux phases : alkylation catalytique du benzène avec de l'éthylène pour produire de l'éthylbenzène, suivie par la déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène pour obtenir du styrène. En général, les catalyseurs sont une base d'oxyde de fer comprenant du chrome et du potassium. Un autre procédé commercial est l'oxydation de l'éthylbenzène en hydroperoxyde d'éthylbenzène, suivie d'une réaction avec du propylène pour donner de l'alpha-phényléthanol et de l'oxyde de propylène. L'alcool est ensuite déshydraté pour obtenir du styrène. Le styrène liquide brut, essentiellement composé de styrène et d'éthylbenzène, est purifié par distillation sous vide à basse température avec des inhibiteurs à base de soufre ou d'azote pour réduire la polymérisation des composés aromatiques vinyliques.

Dans le procédé de fabrication du cumène en deux phases, le cumène est obtenu par alkylation du benzène et du propylène sur un lit fixe de zéolithes. Il est ensuite oxydé en hydroperoxyde et décomposé par un catalyseur acide (généralement de l'acide sulfurique) pour produire du phénol, de l'acétone et d'autres coproduits comme l'acétophénone. Le phénol et l'acétone sont alors purifiés par distillation. Le phénol est également fabriqué par oxydation du toluène (procédé Tolox), qui donne également du benzoate de sodium, et à partir du monochlorobenzène. Les nouvelles techniques de production de phénol sont la pyrolyse sous vide des déchets de bois, la distillation réactive dans la production de cumène et l'oxydation directe du benzène.

Composés oxygénés

Les composés oxygénés comprennent un certain nombre de COBP qui présentent des caractéristiques différentes. Les composés suivants sont représentatifs de cette catégorie : formaldéhyde obtenu par oxydation du méthanol ; MTBE (éther méthyltertiobutylique) provenant du méthanol et de l'isobutène ; oxyde d'éthylène obtenu par oxydation de l'éthylène ; éthylène glycol obtenu par hydratation de l'oxyde d'éthylène ; acide téréphtalique obtenu par oxydation du p-xylène ; esters acryliques obtenus par oxydation du propylène en acroléine et acide acrylique et par estérification de l'acide acrylique.

*Formaldéhyde*³⁷

Le formaldéhyde est obtenu par oxydation catalytique du méthanol, soit par sous-alimentation en air (procédé à l'argent) soit par suralimentation en air (procédé aux oxydes). Le procédé à l'argent utilise la déshydratation et l'oxydation à l'air du méthanol avec un catalyseur à l'argent cristallin. Dans le procédé aux oxydes (« Formox »), le formaldéhyde est obtenu par oxydation directe du méthanol par suralimentation en air avec un catalyseur d'oxydes métalliques. L'oxydation du méthanol est une réaction exothermique.

MTBE (éther méthyltertiobutylique)

Le MTBE est obtenu par réaction du méthanol avec de l'isobutène provenant de sources diverses. La plupart des procédés utilisés sur le marché sont comparables et comprennent une réaction et une opération de raffinage.

*Oxyde d'éthylène / Éthylène Glycols*³⁸

L'oxyde d'éthylène (OE) est un intermédiaire chimique fondamental pour la fabrication de nombreux produits

³⁷ BREF EIPPCB (2003)

³⁸ Ibid.

importants (éthylène glycols, éthoxylates, éthers glycoliques, éthanol amines, etc.).

L'oxyde d'éthylène est produit à partir d'éthylène et d'oxygène par réaction en phase gazeuse dans un réacteur multitubulaire à lit fixe, avec un catalyseur à l'oxyde d'argent dans les tubes et un réfrigérant le long de la virole. Une partie de l'éthylène est converti en CO₂ et en eau. Les produits de la réaction (OE, dioxyde de carbone et eau) sont extraits du gaz de circulation tandis que l'oxygène et l'éthylène non transformés sont recyclés dans le réacteur. Les gaz recyclés contiennent un diluant (méthane, par exemple), ce qui permet d'avoir une teneur en oxygène excessive sans produire un mélange inflammable. L'OE est récupéré par absorption dans l'eau et concentration dans une colonne de distillation.

Les éthylènes glycols sont produits par réaction de l'OE avec l'eau à une température élevée (généralement comprise entre 150 et 250°C). Le principal produit obtenu est le monoéthylène glycol (MEG) mais on obtient aussi des coproduits intéressants comme le diéthylène glycol (DEG) et le triéthylène glycol (TEG). L'oxyde d'éthylène est un composé toxique et cancérigène. Son gaz peut se décomposer par explosion, même sans mélange avec l'air ou un gaz inerte. La phase liquide se polymérise facilement en présence d'alcalins, d'acides minéraux, de chlorures métalliques, de fer, d'aluminium ou d'étain. En raison de ces propriétés, il importe de prendre des dispositions particulières pour l'entreposage et la manutention de ces produits.

Acide téréphtalique (TPA)

L'acide téréphtalique est généralement produit sous forme brute par oxydation du p-xylène en phase liquide, en présence de manganèse soluble et de catalyseurs à l'acétate de cobalt avec du bromure de sodium comme agent promoteur. L'acide

acétique est le solvant, et l'oxygène présent dans l'air comprimé est l'oxydant. Le mélange bromure – acide acétique étant extrêmement corrosif, le matériel utilisé doit généralement avoir un revêtement intérieur en titane. L'acide téréphtalique cristallin brut est recueilli sous forme de pain humide et séché. L'acide téréphtalique solide est ensuite récupéré par centrifugation ou filtration et le pain est séché et entreposé avant purification (« acide téréphtalique brut », pur à plus de 99 %). La phase de purification se déroule en deux temps : dissolution dans l'eau chaude sous pression et hydrogénation sélective catalytique des contaminants. La réaction est fortement exothermique et libère également de l'eau. L'acide téréphtalique brut est mélangé à l'eau et chauffé jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissous. Le TPA est ensuite hydrogéné sur un catalyseur de palladium en phase liquide avec support de carbone. Après la réaction, le TPA est cristallisé, centrifugé et/ou filtré, puis séché pour obtenir une poudre fluide.

Téréphtalate de diméthyle (DMT)

Le téréphtalate de diméthyle (DMT) est généralement fabriqué par oxydation/estérification progressive. Le p-xylène et le méthyl p-toluate sont placés dans un réacteur d'oxydation catalytique où se forment de l'acide p-toluique et du téréphtalate de méthyle. Le p-xylène passe ensuite dans un réacteur d'estérification où l'acide p-toluique et le téréphtalate de méthyle sont convertis sans catalyseur en méthyle p-toluate, qui est renvoyé dans le réacteur d'oxydation, et en DMT. Le DMT est également fabriqué par estérification directe du TPA.

Esters acryliques

Les esters acryliques représentent une classe de substances variées telles que l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'hexadécyle. Ils sont produits par estérification de l'acide acrylique, qui est obtenu par oxydation catalytique en phase

vapeur du propylène à l'air ou à l'oxygène. Les unités d'estérification produisent des esters inférieurs ou supérieurs selon leur température d'ébullition (esters méthyliques ou butyliques, éthylhexyle ou hexadécyle).

Composés azotés

Les composés azotés comprennent de nombreuses substances chimiques, parmi lesquelles l'acrylonitrile, le caprolactame, le nitrobenzène et le toluène diisocyanate (TDI).

*Acrylonitrile*³⁹

L'acrylonitrile est un intermédiaire monomère utilisé à travers le monde pour différentes applications. Le procédé BP/SOHIO représente 95 % de la production mondiale d'acrylonitrile. Il consiste en une amoxydation exothermique du propylène en phase vapeur, réalisée dans des réacteurs à lit fluidisé en utilisant un excédent d'ammoniac en présence d'un lit de catalyseur fluidisé à l'air. Trois coproduits sont principalement obtenus : cyanure d'hydrogène, acétonitrile et sulfate d'ammonium. Le catalyseur est retenu dans les réacteurs par un mélange de cyclones, bien qu'une partie soit évacuée dans le dispositif de trempage.

La réaction produit de l'eau et il est essentiel de prévoir un dispositif adéquat d'élimination de cette eau. Le flux concentré qui est contaminé peut être brûlé ou recyclé pour récupérer le plus de produits commercialisables (avant de brûler le flux contaminé). Les gaz de réaction libérés par l'absorbeur contiennent des substances non condensables (azote, oxygène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, propylène, propane) ainsi que de la vapeur d'eau et des traces de contaminants organiques. Une unité de production d'acrylonitrile

peut également être équipée pour incinérer les résidus de traitement et brûler le cyanure d'hydrogène.

*Caprolactame*⁴⁰

Le caprolactame (hexaméthylène imine) est la principale matière première utilisée pour la fabrication du polyamide-6 (nylon). Il est principalement préparé à partir de la cyclohexanone, qui est utilisée comme intermédiaire. Une installation de fabrication de caprolactame comprend normalement quatre unités : 1) une unité de production de cyclohexanone (ANON) par hydrogénation catalytique du phénol. La réaction produit également du cyclohexanol et des résidus (goudron) ; 2) une unité HPO (hydroxylamine phosphate oxime) où l'oxime est préparée à partir du phosphate ; 3) une unité HSP (hydroxylamine sulfate oxime)/purification du caprolactame, où l'oxime produite par le procédé HSO et celle produite à partir du procédé phosphate sont converties en caprolactame par le procédé sulfate ; et 4) un dispositif de finition où s'effectue l'extraction du caprolactame au benzène et à l'eau par élimination du sulfate d'ammonium et des impuretés organiques.

*Nitrobenzène*⁴¹

Les trinitrobenzènes mono-, di- et symétriques s'obtiennent facilement par nitration séquentielle du benzène. Le procédé traditionnel de nitration en discontinu, dans lequel un mélange acide (acides nitrique et sulfurique) est ajouté à un léger excédent de benzène, a été remplacé par un procédé continu fonctionnant dans les mêmes conditions. Les installations de production actuelles sont des unités autonomes protégées par une couche d'azote tampon à titre de précaution supplémentaire. Chaque flux de sortie est purgé. L'acide usé est

³⁹ BREF EIPPCB (2003)

⁴⁰ Ibid.

⁴¹ Kirk-Othmer (2006) et Ullman (2002)

extrait à l'aide de benzène pour éliminer le nitrobenzène et l'acide nitrique résiduels, et les effluents gazeux sont épurés dans une boucle de mélange acide. Un autre procédé consiste à effectuer la nitration dans la pompe proprement dite.

*Toluène diisocyanate (TDI)*⁴²

Les isocyanates aromatiques sont fabriqués dans des installations très intégrées comprenant en général une unité de production intégrée de phosgène. Tous les TDI sont fabriqués à partir du toluène par l'intermédiaire du phosgène. Ce procédé continu se déroule en trois phases : 1) nitration du toluène, qui forme un acide nitrant. L'acide usé est purifié et concentré aux fins de réutilisation et le mélange de dinitrotoluènes passe dans un épurateur alcalin utilisant de l'eau ou une solution de carbonate délayée à laquelle on ajoute de l'eau douce, puis il est repurifié par cristallisation ; 2) hydrogénation du dinitrotoluène en toluène diamine, une réaction catalytique exothermique en phase gazeuse/ liquide/solide. Le dinitrotoluène est réduit en toluène diamine (TDA) par hydrogénation continue, à une ou plusieurs phases, avec des catalyseurs métalliques. Le produit de la réaction est séparé dans un flux riche en TDA, débarrassé du catalyseur résiduel par filtration ou centrifugation, et distillé pour recycler le solvant le cas échéant ; et 3) phosgénation du toluène diamine en toluène diisocyanate dans un procédé intégrant la fabrication de phosgène. Le toluène diisocyanate (TDI) est toujours fabriqué par réaction du phosgène avec le TDA dans des réacteurs en cascade. Le TDI peut être préparé directement à partir du dinitrotoluène par carbonylation en phase liquide avec *o*-dichlorobenzène.

Composés halogénés⁴³

Dichlorure d'éthylène (DCE) / chlorure de vinyle monomère (CVM)

Le procédé DCE/CVM est souvent intégré dans les unités de production de chlore et d'éthylène parce que le transport de ces deux substances est source de problèmes et que cette chaîne de production est le plus gros consommateur de chlore. Le DCE (ou 1, 2 dichloroéthane) est synthétisé par chloration de l'éthylène, soit directe soit avec un mélange de HCl et d'oxygène (oxychloration). Le craquage thermique du DCE pur sec donne du CVM et du HCl. En utilisant à la fois la chloration directe et l'oxychloration du DCE, on obtient un haut degré d'intégration et d'utilisation des sous-produits dans une unité équilibrée. Dans la chloration directe, le DCE est synthétisé par la réaction exothermique de l'éthylène et du chlore en présence de chlorures métalliques catalyseurs.

Dans l'oxychloration, le DCE et l'eau sont formés par la réaction en phase gazeuse du HCl, de l'éthylène et de l'oxygène sur un catalyseur cuivre-sel à lit fixe ou fluidisé. La réaction est très exothermique et il importe de contrôler la température pour atténuer la formation de sous-produits indésirables. Le HCl utilisé pour le craquage du DCE et la purification du CVM est normalement recyclé. L'utilisation d'air accroît la formation de dérivés chlorés et produit des flux d'effluents gazeux plus importants, tandis que l'oxygène réduit sensiblement la formation de sous-produits et le volume de gaz libérés. L'oxychloration produit différents flux de déchets : des impuretés (mono-chloroéthane et 1,1,2 trichloroéthane) provenant de la distillation du DCE et qui doivent être traitées avant d'être rejetées à l'air libre ; les effluents aqueux de vidange des réacteurs, de condensation et de séparation en

⁴² BREF EIPPCB (2003)

⁴³ Ibid.

phases, qui contiennent de petites quantités de composés organiques chlorés dissous (chloral ou chloro-éthanol) et éventuellement du cuivre (dissous ou en suspension) provenant des fines de catalyseur (réacteurs à lit fluidisé uniquement) ; et, périodiquement, le catalyseur usé (réacteurs à lit fixe uniquement). La purification du DCE, qui sert à éliminer les impuretés risquant d'empêcher le craquage du DCE, peut comprendre plusieurs étapes telles que lavage avec un mélange d'eau et de caustique pour éliminer les traces de HCl et de chlore, le catalyseur entraîné et certains composés organiques hydrosolubles ; séchage azéotropique/distillation des fractions légères ; traitement complémentaire des fractions légères et des fractions lourdes ; et réaction de chloration. Le craquage du DCE est effectué dans des fours chauffés à environ 500°C, où le DCE est séparé en CVM et HCl puis lavé à froid, généralement avec un condensat de DCE recyclé, pour réduire la formation de dérivés lourds. La charge d'alimentation du procédé DCE doit être pure à plus de 99,5 % pour réduire la formation de coke et l'encrassement du four à pyrolyse, et sèche pour éviter la corrosion du matériel par le chlorure d'hydrogène. Les particules de coke sont périodiquement enlevées et évacuées.

La purification du CVM est un procédé de distillation en deux stades. Le CVM liquide est entreposé après élimination (facultative) des dernières traces de HCl. Il n'y a pas d'émissions gazeuses, le procédé produit seulement une quantité négligeable de déchets (catalyseur d'hydrogénation usé et agent alcalin utilisé pour la neutralisation du CVM). Les unités de production de DCE/CVM comprennent normalement de vastes installations de stockage. Le DCE et les dérivés sont entreposés à température ambiante dans des réservoirs atmosphériques isolés par une couche d'azote. Le CVM est entreposé dans des sphères ou des réservoirs sous pression à température ambiante ou réfrigérés à une pression proche de la

pression atmosphérique. Le HCl sec liquéfié est généralement conservé à basse température dans une enceinte pressurisée. Les réservoirs de stockage sous pression atmosphérique et la manipulation des produits sont les principales sources d'émanations gazeuses (événements de respiration, déplacements de vapeur pendant le remplissage et azote tampon)⁴⁴.

⁴⁴ Les réactions d'oxychloration produisent de l'octo-chlorodibenzofurane et d'autres composés de type dioxine parce que l'oxygène, le chlore et un précurseur réagissent à haute température en présence d'un catalyseur. Les données OSPAR pour deux unités différentes indiquent une formation totale de dioxines dans le procédé interne de 6 g/an pour un réacteur à lit fluidisé et 40 g/an pour un réacteur à lit fixe. Ces quantités ne sont cependant pas intégralement rejetées dans l'environnement puisque de nouvelles mesures de réduction des émissions doivent intervenir.