



COMMISSION EUROPÉENNE

Prévention et réduction intégrées de la pollution (IPPC)

**Document de référence sur les meilleures
techniques disponibles pour l'industrie des
composés organiques à grand volume de
production**

Février 2003

RESUME

Le présent BREF (document de référence sur les meilleures techniques disponibles) relatif à l'«industrie des composés organiques fabriqués en grand volume» ou «chimie organique à grand volume de production» (COGV) rend compte de l'échange d'informations qui a été organisé conformément à l'article 16, paragraphe 2, de la directive 96/61/CE du Conseil (PRIP). Ce résumé — qu'il convient de lire à la lumière de l'introduction générale donnée en tête du chapitre «MTD génériques» et des explications sur les objectifs, l'utilisation et les termes juridiques du BREF données dans la préface — définit les principales constatations faites, les principales conclusions relatives aux MTD et les niveaux d'émissions et de consommations associés aux MTD. Il se suffit à lui-même mais, en tant que résumé, il ne rend pas compte de toutes les complexités du texte complet du BREF. Il n'a donc pas vocation à se substituer au BREF intégral en tant qu'outil pour la prise de décisions sur les meilleures techniques disponibles.

Portée et organisation du document. Pour les besoins de l'échange d'informations sur les MTD, l'industrie des produits chimiques organiques a été divisée en trois secteurs: les produits chimiques organiques à grand volume de production, les polymères et les produits chimiques organiques fins. L'expression «produits chimiques organiques fabriqués en grand volume» (*large volume organic chemicals*) n'existe pas dans la directive PRIP, et celle-ci n'éclaire donc pas sa définition. Au sens que lui donne le groupe de travail technique, ce terme renvoie aux installations visées aux points 4.1(a) et 4.1(b) de l'annexe 1 de la directive, et ayant une capacité de production supérieure à 100 kt/an. En Europe, quelque 90 produits chimiques répondent à ce critère. Il n'a pas été possible de procéder à un échange d'informations détaillé sur tous les procédés utilisés dans le secteur des composés organiques fabriqués en grand volume, compte tenu de l'étendue du domaine en question. Le BREF contient donc un mélange d'informations génériques et d'informations détaillées sur les procédés du secteur COGV.

- **Informations générales:** les procédés mis en œuvre dans le secteur COGV sont décrits en termes de procédés unitaires, d'opérations unitaires et d'infrastructures les plus couramment utilisés (chapitre 2), ainsi qu'en présentant un aperçu succinct des principaux d'entre eux (chapitre 3). Le chapitre 4 donne les origines génériques et les compositions possibles des émissions provenant de la fabrication des COGV, et le chapitre 5 décrit les principales techniques de prévention et de réduction des émissions. Le chapitre 6 conclut en indiquant les techniques qui sont considérées comme les MTD génériques pour le secteur COGV dans son ensemble.
- **Informations détaillées:** l'industrie COGV a été divisée en huit sous-secteurs (sur la base de la chimie fonctionnelle) et, dans certains de ces sous-secteurs, des «procédés illustratifs» ont été sélectionnés pour démontrer l'application des MTD. Les sept procédés illustratifs retenus sont caractérisés par le fait qu'ils sont d'une importance industrielle majeure, qu'ils sont significatifs vis-à-vis de l'environnement et qu'ils sont exploités dans plusieurs sites à travers l'Europe. Il n'y a pas de procédés illustratifs pour les sous-secteurs «composés soufrés», «composés phosphorés» et «composés organométalliques», mais, pour les autres sous-secteurs, les procédés suivants ont été retenus :

Sous-secteur	Procédé illustratif
Oléfines "inférieures"	• Oléfines "inférieures" (par le procédé de craquage) – chapitre 7
Composés aromatiques	• Benzène/toluène/xylène (BTX) – chapitre 8

Composés oxygénés	<ul style="list-style-type: none"> • Oxyde d'éthylène et éthylène-glycols – chapitre 9 • Formaldéhyde – chapitre 10
Composés azotés	<ul style="list-style-type: none"> • Acrylonitrile – chapitre 11 • Di-isocyanate de toluène – chapitre 13
Composés halogénés	<ul style="list-style-type: none"> • Dichloréthane (DCE) et chlorure de vinyle monomère (CVM) – chapitre 12

Des informations très utiles sur les procédés COGV seront également trouvées dans d'autres BREF. Seront d'un intérêt particulier les BREF horizontaux (en particulier ceux sur les systèmes de traitement et de gestion des eaux/gaz résiduels dans l'industrie chimique, sur le stockage et sur le refroidissement industriel) et les BREFS verticaux concernant les procédés connexes (notamment celui sur les grandes unités de combustion).

Informations générales (chapitre 1)

Le secteur COGV englobe un large spectre de produits et de procédés. Très schématiquement, on peut dire qu'il prend les produits des raffineries et les transforme, par une combinaison complexe d'opérations physiques et chimiques, en un grand nombre de produits chimiques de base ou produits de la chimie lourde. Ces opérations sont normalement réalisées dans des installations fonctionnant en continu. Les COGV sont habituellement vendus sur spécifications chimiques et non sous une marque de fabrique, car ce sont rarement des produits de consommation par eux-mêmes. Ils sont le plus souvent utilisés en grandes quantités comme matières premières pour la synthèse de produits chimiques de plus grande valeur ajoutée (solvants, matières plastiques, médicaments, etc.).

Les fabrications COGV sont en général menées dans de grandes unités de production, très intégrées, qui offrent les avantages de la souplesse de fabrication, de l'optimisation des consommations d'énergie, de la réutilisation des sous-produits et des économies d'échelle. Les chiffres de la production européenne sont dominés par un nombre relativement restreint de produits chimiques fabriqués par de grandes sociétés. L'Allemagne est le plus gros producteur d'Europe, mais il y a des industries COGV bien établies aux Pays-Bas, en France, en Grande-Bretagne, en Italie, en Espagne et en Belgique.

La secteur des COGV pèse d'un poids économique non négligeable en Europe. En 1995, l'Union européenne était exportatrice de produits chimiques de base, principalement vers les États-Unis et les pays de l'AELE. Le marché des produits chimiques de base est un marché très concurrentiel, les coûts de production y jouent un rôle très important et la part de marché est souvent considérée à l'échelle mondiale. La rentabilité de l'industrie COGV est, de tradition, très cyclique. Les coûts élevés des investissements en biens d'équipement et les longs délais nécessaires à la mise en route de nouvelles technologies accentuent encore ce phénomène. De ce fait, les gains sur les coûts de fabrication sont plutôt marginaux et de nombreuses installations sont relativement anciennes. L'industrie COGV est également forte consommatrice d'énergie et sa rentabilité est souvent liée au prix du pétrole.

Durant la décennie 1990, la demande de produits a augmenté et on a vu se dessiner dans les grandes entreprises chimiques une tendance à nouer des alliances stratégiques et à créer des coentreprises. Cela a permis de rationaliser la recherche, la production et l'accès aux marchés et d'améliorer la rentabilité. Le déclin de l'emploi se poursuit dans le secteur de la chimie, qui a perdu 23 % de ses effectifs dans les dix années de 1985 à

1995. En 1998, 1,6 million de personnes travaillaient dans le secteur de la chimie dans l'UE.

Procédés de production génériques du secteur COGV (chapitre 2)

Bien que les procédés mis en œuvre pour la fabrication des COGV soient extrêmement divers et complexes, ils sont en général formés d'une combinaison d'activités et d'équipements simples, qui relèvent de principes scientifiques et techniques similaires. Le chapitre 2 décrit comment les procédés unitaires, les opérations unitaires, les infrastructures du site et les systèmes de maîtrise et de gestion de l'énergie sont combinés et modifiés pour former la séquence de production d'un produit COGV donné. La plupart des procédés COGV peuvent se décomposer en cinq étapes distinctes: fourniture/traitement des matières premières, synthèse, séparation/affinage du produit, manutention/stockage du produit, réduction des émissions.

Procédés et techniques génériques mis en œuvre (chapitre 3)

Pour une grande majorité des procédés de la chimie COGV, il n'y a pas eu d'échange d'informations approfondi. C'est pourquoi le chapitre 3 donne des descriptions très succinctes («aperçus») de quelque 65 grands procédés COGV, qui se limitent à évoquer rapidement le procédé, ses principales émissions et les techniques particulières de prévention/réduction de la pollution associées. Comme ces descriptions se veulent seulement une introduction aux procédés, elles ne présentent pas nécessairement toutes les filières de fabrication, et des suppléments d'information pourront être nécessaires lors du choix des meilleures techniques.

Émissions génériques des procédés COGV (chapitre 4)

Les niveaux des consommations et des émissions sont très spécifiques à chaque procédé et il est difficile de les définir et de les quantifier sans une étude détaillée. Des études de ce genre ont eu lieu pour les procédés illustratifs. Pour les autres procédés COGV, le chapitre 4 donne des indications génériques sur les polluants possibles et sur leur origine. Les principales causes des émissions sont les suivantes [InfoMil, 2000 n° 83]:

- des contaminants présents dans les matières premières peuvent traverser tout le cycle de fabrication sans changement et sortir sous forme de déchets;
- le procédé peut utiliser de l'air comme agent oxydant, ce qui crée un résidu gazeux qu'il faut purger;
- les réactions intervenant dans le procédé peuvent donner de l'eau et d'autres sous-produits qu'il faudra séparer du produit;
- il se peut que des auxiliaires introduits dans le procédé ne soient pas entièrement récupérés;
- il se peut que des charges de départ n'aient pas réagi et qu'on ne puisse pas les récupérer ou les réutiliser de façon économique.

La nature et l'ampleur exactes des émissions dépendront de plusieurs facteurs: âge des matériels, composition des matières premières, gamme de produits, nature des intermédiaires, emploi de matières auxiliaires, conditions du procédé, importance des dispositifs de prévention à la source intégrés au procédés, techniques de dépollution en fin de cycle et scénario opératoire (situation normale, situation dégradée, situation d'urgence). Il est également important d'apprécier le poids réel, du point de vue de l'environnement, des facteurs tels que la définition des limites de l'unité de production, le degré d'intégration du procédé, la base sur laquelle les émissions sont déterminées, les techniques de mesure, la définition des déchets et l'implantation de l'usine.

Techniques génériques à prendre en compte dans la détermination des MTD (chapitre 5)

Le chapitre 5 donne une vue d'ensemble des techniques génériques à prendre en compte pour la prévention et la réduction des émissions des procédés COGV. Une grande partie de ces techniques est également décrite dans les BREF horizontaux pertinents. Dans les procédés COGV, la protection de l'environnement est en général réalisée en utilisant une combinaison de techniques appliquées aux stades du développement pilote du procédé, de la définition industrielle du procédé et des équipements, de la prévention à la source et de la dépollution en fin de cycle. Le chapitre 5 décrit ces techniques en termes des systèmes de gestion, de prévention de la pollution et de réduction de la pollution (pour l'air, l'eau et les déchets) utilisés.

Systèmes de gestion. Les systèmes de gestion jouent un rôle central dans la minimisation de l'impact environnemental des procédés COGV. Les performances les meilleures en matière d'environnement sont habituellement obtenues en installant la meilleure technologie et en l'utilisant le plus efficacement possible. S'agissant des systèmes de management environnemental (SME), il n'y a pas de modèle type, mais c'est en étant intégrés à la gestion et au fonctionnement du procédé que ces systèmes trouvent leur efficacité maximale. En règle générale, les systèmes de management environnemental couvrent la structure organisationnelle, les responsabilités, les pratiques, les procédures, les procédés et les ressources concourant à l'élaboration, au déploiement, à l'examen périodique et au suivi de la politique appliquée en matière de protection de l'environnement [InfoMil, 2000 n° 83].

Prévention de la pollution. La directive PRIP part du principe que les techniques de dépollution en fin de cycle sont à envisager une fois mises en place les mesures de prévention à la source. De nombreuses techniques de prévention de la pollution peuvent être appliquées aux procédés COGV, et la section 5.2 les décrit en termes de réduction à la source (autrement dit, éviter la formation de pollutions en adaptant les produits, les matières mises en œuvre, les équipements et les procédures), de recyclage et de minimisation des déchets.

Réduction des polluants atmosphérique. Les principaux polluants de l'air dégagés par les procédés COGV sont les composés organiques volatils (COV), mais la part des émissions de gaz de combustion, de gaz acides et de particules peut aussi être importante. Les unités de traitement des gaz résiduels sont conçues spécifiquement pour telle ou telle composition de gaz et ne peuvent pas prendre en charge tous les polluants. Une attention spéciale est apportée aux rejets de substances toxiques/dangereuses. La section 5.3 décrit les techniques applicables à des groupes génériques de polluants de l'air.

Composés organiques volatils (COV). Les COV proviennent en général des purges (événements) du procédé, des stockages et des transferts de liquides et de gaz, des émissions fugitives et des dégazages intermittents. L'efficacité et les coûts de prévention et de réduction des COV dépendront des espèces, des concentrations, des débits, des sources et des seuils réglementaires d'émission de ces composés. Les efforts portent en général sur les purges à fort débit et fortes concentrations de COV qui ont lieu durant la fabrication, mais il faut également prêter attention à l'impact cumulé des émissions diffuses à faible concentration, d'autant plus que les sources ponctuelles sont aujourd'hui de mieux en mieux maîtrisées.

Les COV présents dans les purges du procédé sont autant que possible réutilisés dans le procédé lui-même, mais cela dépend de facteurs tels que la composition des COV, les éventuelles restrictions de réutilisation et la valeur marchande des COV récupérés. L'option qui vient ensuite est de valoriser le pouvoir calorifique des COV en les brûlant et, si cela n'est pas possible, une dépollution sera envisagée. Il faudra parfois recourir à une combinaison de techniques, par exemple: prétraitement (pour éliminer l'humidité et les particules), concentration du courant gazeux dilué, traitement primaire pour réduire les fortes concentrations, et enfin polissage pour parvenir aux seuils d'émission prescrits. En général, la condensation, l'absorption et l'adsorption sont les techniques qui permettent de piéger et de récupérer les COV, tandis que les techniques d'oxydation conduisent à la destruction des COV.

Les COV présents dans les émissions fugitives viennent des vapeurs que les équipements laissent échapper par suite de la perte progressive de leur étanchéité d'origine. Les sources génériques peuvent être: les presse-étoupe sur les tiges des vannes manuelles et automatiques, les brides et raccords, les bouts de ligne, les soupapes de surpression, les joints des pompes et compresseurs, les trous d'homme et les points de prise d'échantillons. Bien que les pertes fugitives sur un équipement donné soient en général faibles, une unité COGV compte en général tellement d'équipements que les fuites cumulées de composés organiques volatils peuvent atteindre des niveaux non négligeables. Dans de nombreux cas, l'emploi d'équipements de meilleure qualité permettra de réduire sensiblement les émissions fugitives. La réduction des émissions fugitives n'entraîne pas en général de surcoût lorsqu'il s'agit d'une installation neuve, mais l'investissement à consentir est plus lourd pour les unités existantes, et on s'appuie alors davantage sur des programmes de détection des fuites et de réparation à la demande. Les principes généraux suivants s'appliquent à tous les équipements:

- réduire le nombre de vannes manuelles, de vannes de régulation et de brides, autant que le permettent la sécurité de fonctionnement et les nécessités de maintenance de l'installation;
- améliorer l'accès aux parties potentiellement fuyardes afin de permettre une maintenance efficace;
- les fuites parasites sont difficiles à déterminer, et un programme de surveillance sera un bon point de départ pour la connaissance des émissions et de leurs causes. On peut ensuite engager un plan d'actions;
- la réduction des fuites passe dans une grande mesure par les améliorations techniques et par le rôle de l'encadrement car la motivation du personnel est un facteur important;
- les programmes de réduction peuvent permettre de résorber 80-95 % des pertes parasites (calcul basé sur les coefficients d'émission moyens de l'US-EPA);
- une attention spéciale doit être apportée aux résultats à long terme;
- la plupart des chiffres communiqués pour les émissions fugitives ne sont pas des mesures mais des valeurs calculées, et les types de calcul ne sont pas tous comparables. Les coefficients d'émission moyens sont en général plus élevés que les valeurs mesurées.

Installations de combustion. Les équipements de combustion (fours de traitement, chaudières à vapeur et turbines à gaz) produisent des émissions de dioxyde de carbone, d'oxydes d'azote, de dioxyde de soufre et de particules. Les mesures de réduction des émissions d'oxydes d'azote consistent le plus souvent à agir sur la combustion pour en abaisser la température et éviter ainsi la formation des NO_x thermiques. Les techniques comprennent les brûleurs bas NO_x, la recirculation des gaz de combustion et la

réduction de la température de préchauffage du comburant. Par ailleurs, les oxydes d'azote, lorsqu'ils ont été formés, peuvent être éliminés par réduction non catalytique sélective (RNCS) ou réduction catalytique sélective (RCS).

Réduction des polluants de l'eau. Les principaux polluants de l'eau dégagés par les procédés COGV sont les mélanges d'huiles/composés organiques, les composés organiques biodégradables, les composés organiques persistants, les composés organiques volatils, les métaux lourds, les effluents acides/basiques, les matières en suspension et les rejets thermiques. Dans les unités de fabrication existantes, le choix des techniques de réduction peut être limité aux mesures directement intégrées au procédé (internes à l'unité), au traitement interne des flux séparés et au traitement en fin de fabrication. Les unités neuves peuvent offrir de meilleures possibilités d'améliorer le comportement en matière d'environnement par l'emploi de technologies nouvelles évitant la formation d'eaux résiduelles.

La plupart des constituants présents dans les eaux résiduelles des procédés COGV sont des constituants biodégradables, souvent traités par voie biologique dans des stations centralisées d'épuration des eaux industrielles. Mais il faut auparavant que les rejets contenant des métaux lourds ou des composés organiques toxiques ou non biodégradables aient fait l'objet d'un traitement ou d'une récupération, en faisant appel à des procédés tels que: oxydation (chimique), adsorption, filtration, extraction, stripping (à la vapeur), hydrolyse (pour améliorer la biodégradabilité) ou le prétraitement anaérobie.

Réduction des déchets. Les déchets sont très spécifiques au procédé mais les principaux polluants peuvent être déduits de la connaissance du procédé, des matériaux de construction, des mécanismes de corrosion/érosion et des matériaux utilisés pour la maintenance. Les audits de déchets permettent de réunir des informations sur la source, la composition, la quantité et la variabilité de tous les déchets. La démarche de prévention des déchets consiste en général à éviter la formation de déchets à la source, à faire en sorte que les déchets produits le soient dans les quantités minimales et à recycler tous les déchets produits. Le choix des techniques de traitement est très spécifique au procédé et aux types de déchets produits. Le traitement est souvent confié à des sous-traitants spécialisés. Les catalyseurs utilisent souvent des métaux coûteux et sont régénérés: à la fin de leur durée de vie, les métaux sont récupérés et le substrat inerte est envoyé en décharge. Les médiums d'épuration (charbon actif, tamis moléculaires, médiums filtrants, agents desséchants, résines échangeuses d'ions, etc.) sont régénérés lorsque c'est possible, mais ils peuvent être également mis en décharge ou incinérés (dans le respect des conditions réglementaires). Les résidus organiques lourds des colonnes de distillation, les boues des appareils, etc. peuvent être utilisés comme charges de départ pour d'autres procédés, ou valorisés comme combustible (en tirant profit de leur pouvoir calorifique), ou incinérés (dans le respect des conditions réglementaires). Les réactifs usés (par exemple, les solvants organiques) qui ne peuvent pas être récupérés ni utilisés comme combustible sont normalement incinérés (dans le respect des conditions réglementaires).

Chaleurs perdues. Les rejets thermiques peuvent être réduits en agissant au niveau matériel (cogénération, adaptations sur les procédés, échanges de chaleur, calorifugeage, etc.). Les systèmes de gestion (attribution de coûts énergétiques à des procédés unitaires, comptabilisation interne des consommations/rendements énergétiques, évaluation des performances par rapport à l'extérieur, audits d'énergie, etc.) permettent d'identifier les domaines où le matériel est le mieux employé.

Vibrations. Les techniques de réduction comprennent: le choix d'équipements peu vibrants par construction, l'emploi de plots antivibratoires, le découplage des sources de vibration par rapport aux éléments voisins et la prise en compte, au stade de la conception, de la proximité de récepteurs potentiels.

Bruit. Les émissions sonores peuvent provenir d'équipements tels que compresseurs, pompes, torches et soupapes d'échappement de vapeur. Les techniques comprennent: la prévention du bruit par construction, l'emploi d'absorbants phoniques, la mise en place de cabines ou de capotages insonorisants autour des sources sonores, l'agencement des bâtiments étudié pour atténuer les bruits, et la prise en compte, dès la conception de l'usine, de la proximité des récepteurs potentiels.

Un certain nombre d'outils d'évaluation peuvent être utilisés pour sélectionner les techniques de prévention et de réduction les mieux adaptées aux procédés de la chimie organique de grand volume. Ces outils comprennent les modèles d'analyse de risque et de dispersion atmosphérique, les méthodes d'analyse des enchaînements, les instruments de planification, les méthodes d'analyse économique et les méthodes de pondération environnementale.

MTD génériques (chapitre 6)

Ce chapitre décrit les éléments constitutifs des meilleures techniques génériques, à savoir les systèmes de gestion, la prévention/minimisation de la pollution, la réduction des polluants atmosphériques, la réduction des polluants de l'eau, la réduction des déchets et des résidus. Les MTD génériques s'appliquent au secteur COGV dans son ensemble, indépendamment du procédé ou du produit. La MTD applicable à un procédé COGV particulier est toutefois déterminée en prenant en compte les trois niveaux des meilleures techniques disponibles, dans l'ordre de priorité suivant:

1. le procédé illustratif de la MTD (lorsqu'il existe),
2. la MTD générique du secteur COGV,
3. toute MTD horizontale pertinente (d'après, notamment, les BREF concernant la gestion et le traitement des eaux/gaz résiduels, le stockage et la manutention, le refroidissement industriel et la surveillance).

Systèmes de gestion. L'existence de systèmes de gestion efficaces et rationnels concourt pour une très large part à l'atteinte de performances de haut niveau en matière d'environnement. La démarche retenue comme MTD pour les systèmes de management environnemental consiste en une combinaison/sélection appropriée de techniques, notamment les suivantes:

- une stratégie pour l'environnement et l'engagement de s'y conformer;
- une structure organisationnelle intégrant les préoccupations d'environnement dans les processus de décision;
- des procédures ou pratiques écrites pour tous les aspects de la conception, de l'exploitation, de la maintenance, de la mise en service et de la fin de vie des unités qui sont importants pour l'environnement;
- des systèmes d'audit internes permettant de faire le point sur l'application des actions menées en matière d'environnement et de vérifier leur conformité aux procédures, aux normes et à la législation;
- des pratiques comptables internalisant les coûts complets des matières premières et des déchets;

- une planification financière et technique à long terme pour les investissements en matière d'environnement;
- des systèmes de conduite (matériels et logiciels) du procédé de base et des équipements antipollution, permettant d'assurer un fonctionnement stable, un rendement élevé et de bonnes performances environnementales dans tous les modes opératoires;
- des systèmes de sensibilisation et de formation des opérateurs aux questions d'environnement;
- des stratégies d'inspection et de maintenance en vue d'optimiser les performances du procédé;
- des procédures préétablies de réponse aux événements anormaux;
- des exercices de minimisation des déchets menés de façon suivie.

Prévention et minimisation de la pollution. La démarche de sélection des meilleures techniques applicables aux procédés utilisés dans l'industrie des COGV consiste, pour tous les milieux naturels, à prendre en compte une série de techniques, suivant la hiérarchie ci-dessous:

- a) éviter la formation des divers flux de déchets (gazeux, aqueux et solides) à travers le développement pilote et la définition industrielle de procédés adéquats, en prévoyant notamment une étape de réaction hautement sélective et des catalyseurs appropriés;
- b) réduire les flux de déchets à la source en modifiant les matières premières, les équipements et les procédures opératoires, et en intégrant ces adaptations directement dans les procédés;
- c) recycler les flux de déchets en les réutilisant directement ou après traitement;
- d) récupérer dans les flux de déchets tout ce qui peut avoir une valeur d'utilisation;
- e) traiter et éliminer les flux de déchets au moyen des techniques de traitement en fin de cycle.

La démarche «MTD» en ce qui concerne les procédés COGV nouveaux et les modifications majeures de procédés existants consiste en une combinaison/sélection appropriée des techniques suivantes:

- exécuter les réactions chimiques et les procédés de séparation en continu, dans des appareils fermés;
- traiter les flux de purge continus en provenance des appareils de fabrication selon la hiérarchie suivante: réutilisation, valorisation, combustion dans un équipement prévu pour réduire les rejets polluants dans l'air, combustion dans un équipement non spécialisé;
- réduire le plus possible les consommations d'énergie et exploiter au maximum la valorisation énergétique;
- utiliser des composés ayant une pression de vapeur faible ou plus faible;
- prendre en compte les principes de la «chimie verte».

S'agissant de la prévention et de la réduction des **émissions fugitives**, la démarche «MTD» consiste en une combinaison/sélection appropriée de techniques, notamment les suivantes:

- un programme formel de détection des fuites et de réparation sélective qui permettra d'intervenir en priorité sur les points de fuite des tuyauteries et appareils dont la correction produira la plus forte baisse d'émissions par unité de dépense;

- procéder à des réparations graduées sur les fuites des tuyauteries et des appareils: effectuer une petite réparation immédiate (sauf si cela n'est pas réalisable) sur une fuite supérieure à un seuil minimum d'intervention et, si la fuite dépasse un seuil maximum, programmer une réparation lourde. Les débits de fuite correspondant aux seuils d'intervention dépendent des équipements concernés et du type de réparation.
- remplacer les équipements existants par des équipements plus performants, en cas de fuites importantes, impossibles à réduire;
- prévoir des installations nouvelles répondant à des critères rigoureux d'étanchéité aux émissions fugitives;
- utiliser les équipements hautes performances suivants (ou des équipements d'efficacité équivalente):
 - **vannes**: vannes à faible taux de fuite avec double presse-étoupe. Vannes à soufflet d'étanchéité pour les services en atmosphère dangereuse;
 - **pompes**: à double joint d'étanchéité avec barrière liquide ou gazeuse, ou pompes sans joint;
 - **compresseurs et pompes à vide**: double joint d'étanchéité avec barrière liquide ou gazeuse, ou pompes sans joint, ou technologie joint simple offrant des niveaux d'émissions équivalents;
 - **brides**: minimiser le nombre de brides, utiliser des joints efficaces;
 - **bouts de ligne**: monter des brides pleines, des capuchons ou des bouchons sur les raccords utilisés peu fréquemment. Utiliser un système de chasse en circuit fermé pour les points de prise d'échantillons liquides. Pour les systèmes d'échantillonnage/ analyseurs, optimiser le volume et/ou la fréquence d'échantillonnage, minimiser la longueur des lignes de prélèvement ou monter des enveloppes fermées;
 - **soupapes de sûreté**: installer un disque de rupture en amont (dans le respect des prescriptions de sécurité).

La démarche retenue comme MTD pour **les stockages, les manutentions et les transferts** consiste, en plus des indications du BREF horizontal sur le stockage, en une combinaison/ sélection appropriée de techniques, notamment les suivantes:

- réservoirs à toit flottant extérieur avec joints secondaires (non utilisé pour les substances très dangereuses), réservoirs à toit fixe avec toit flottant interne et joint périphérique (pour les liquides volatils), réservoirs à toit fixe avec couverture de gaz inerte, stockage sous pression (pour les substances très dangereuses ou odorantes);
- réservoirs de stockage d'interconnexion et conteneurs mobiles dotés de dispositifs de récupération de vapeurs;
- températures de stockage réduites au minimum possible;
- instrumentation et procédures pour éviter les trop-pleins;
- système de rétention secondaire étanche ayant une capacité égale à 110 % de celle du plus gros réservoir;
- récupération des COV rejetés par les purges (par condensation, absorption ou adsorption) avant recyclage ou destruction par combustion dans une centrale de production d'énergie, dans un incinérateur ou par brûlage à la torche;
- surveillance continue des niveaux de liquide et des variations des niveaux de liquide;
- tubulures de remplissage des réservoirs se prolongeant sous la surface du liquide;
- chargement en source (remplissage par le bas) afin d'éviter les projections;
- bras de chargement instrumentés pour détecter les mouvements anormaux;

- raccords de flexibles auto-obturants/coupleurs s'ouvrant uniquement à l'accouplement (type «dry-break»);
- systèmes de blocage ou d'asservissement empêchant un mouvement accidentel ou le départ du véhicule tant que les lignes de remplissage n'ont pas été désaccouplées.

La démarche retenue comme MTD pour prévenir et minimiser l'émission de **polluants de l'eau** consiste en une combinaison/sélection appropriée des techniques suivantes:

- A. recenser tous les rejets aqueux produits et caractériser leur qualité, quantité et variabilité;
- B. minimiser les apports d'eau aux procédés;
- C. minimiser la pollution de l'eau du procédé par les matières premières, le produit ou les déchets;
- D. maximiser la réutilisation des eaux résiduelles;
- E. maximiser la récupération/rétention des substances présentes dans les liqueurs-mères non réutilisables.

La démarche «MTD» en ce qui concerne l'**utilisation rationnelle de l'énergie** est représentée par la combinaison/sélection appropriée des techniques suivantes: optimiser l'économie d'énergie, mettre en place des systèmes comptables, procéder à des bilans énergie fréquents, optimiser l'intégration des chaleurs produites, minimiser la nécessité de systèmes de refroidissement et mettre en place des systèmes de cogénération, sous réserve de leur viabilité économique et technique.

En ce qui concerne la prévention et la minimisation du **bruit et des vibrations**, l'option fondée sur les MTD est représentée par la combinaison/sélection appropriée des techniques suivantes:

- adopter des matériels sur lesquels les sources de bruits/vibrations sont découplées des récepteurs;
- sélectionner des équipements peu bruyants/peu vibrants, prévoir des plots antivibratoires, mettre en place des cabines ou des capotages insonorisants autour des sources sonores;
- procéder à des enquêtes périodiques sur les niveaux sonores et les vibrations.

Réduction des polluants atmosphériques. Le choix de la MTD est dicté par un certain nombre de paramètres à prendre en compte, tels que: types de polluant et concentrations au point d'entrée, débit de gaz, présence d'impuretés, concentrations au point de sortie, sécurité, dépenses d'investissement et de fonctionnement, agencement des équipements et disponibilité des utilités. Une combinaison de techniques sera parfois nécessaire dans le cas de fortes concentrations en entrée ou si les techniques prises individuellement sont peu efficaces. La démarche MTD générique pour les polluants atmosphériques se décline en combinant/sélectionnant de la façon appropriée les techniques indiquées aux tableaux A (pour les COV) ou B (pour les autres polluants de l'air émanant des procédés).

Technique	Valeurs associées aux MTD ⁽¹⁾	Remarques
Séparation membranaire sélective	Récupération 90 à >99,9 % COV < 20 mg/m ³	Plage d'application indicative 1 à >10 g COV/m ³ Le rendement peut être altéré en présence, par exemple, de produits corrosifs, de gaz poussiéreux ou de gaz proches de leur point de rosée.

Technique	Valeurs associées aux MTD ⁽¹⁾	Remarques
Condensation	Condensation: récupération 50 à 98 % + dépollution complémentaire Cryocondensation ⁽²⁾ : récupération 95 à 99,95 %	Plage d'application indicative: débit 100 à > 100 000 m ³ /h, 50 à >100 g COV/m ³ . Pour la cryocondensation: débit 10 à 1000 m ³ /h, 200 à 1000 g COV/m ³ , 20 mbar à 6 bar
Adsorption ⁽²⁾	Récupération 95 à 99,99 %	Plage d'application indicative pour adsorption avec régénération: débit 100 à >100 000 m ³ /h, 0,01 à 10 g COV/m ³ , 1 à 20 atm. Adsorption sans régénération: débit 10 à >1000 m ³ /h, 0,01 à 1,2 g COV/m ³
Lavage ⁽²⁾	Réduction 95 à 99,9 %	Plage d'application indicative: débit 10 à 50 000 m ³ /h, 0,3 à >5 g COV/m ³
Incinération thermique	Réduction 95 à 99,9 % COV ⁽²⁾ <1 à 20 mg/m ³	Plage d'application indicative: débit 1000 à 100 000 m ³ /h, 0,2 à >10 g COV/m ³ , La plage de 1 à 20 mg/m ³ est basée sur les seuils d'émission et sur les valeurs mesurées. Les incinérateurs thermiques à régénération ou à récupération peuvent avoir un rendement de réduction inférieur à 95-99 % mais peuvent arriver à des niveaux <20 mg/Nm ³ .
Oxydation catalytique	Réduction 95 à 99 % COV <1 à 20 mg/m ³	Plage d'application indicative: débit 10 à 100 000 m ³ /h, 0,05 à 3 g COV/m ³
Déverse vers torche	Torches hautes > 99 % Torches basses > 99,5 %	
<p>1. Sauf mention contraire, les concentrations se rapportent aux moyennes journalières de mesures de 30 minutes, faites dans les conditions de référence sur gaz sec au point de rejet, à 0 °C, 101,3 kPa, et pour une teneur en oxygène de 3 % volume (teneur en oxygène de 11 % volume en cas d'oxydation catalytique/thermique).</p> <p>2. La technique a des effets de pollution multimilieu qui doivent être pris en compte.</p>		

Tableau A: valeurs associées aux MTD pour la récupération/réduction des COV

Polluant	Technique	Valeurs associées aux MTD ⁽¹⁾	Remarques
Particules	Cyclone	Réduction jusqu'à 95 %	Dépend fortement de la granulométrie. N'est normalement une meilleure technique qu'en combinaison avec une autre (par exemple, précipitateur électrostatique, filtre à manches).
	Précipitateur électrostatique	5 à 15 mg/Nm ³ Réduction 99 à 99,9 %	Chiffres basés sur l'utilisation de la technique dans des secteurs industriels différents (autres que COGV). Les performances dépendent très fortement des propriétés des particules.
	Filtre à manches	< 5 mg/Nm ³	
	Filtre antipoussières à deux étages	~ 1 mg/Nm ³	
	Filtre céramique	< 1 mg/Nm ³	
	Filtre absolu	< 0,1 mg/Nm ³	
	Filtre HEAF (<i>high efficiency air filter</i>)	Réduction jusqu'à 99 % pour les gouttelettes et les aérosols	
	Dévésiculeur	Réduction jusqu'à 99 % pour les poussières et les aérosols	
Odeurs	Adsorption Biofiltre	Réduction 95 à 99 % pour les odeurs et pour certains COV	Plage d'application indicative: 10 000 à 200 000 ou/Nm ³
Dioxyde de soufre et gaz acides	Lavage à la chaux	Réduction 90 à 97 % SO ₂ < 50 mg/Nm ³	Plage d'application indicative pour le SO ₂ < 1 000 mg/m ³ dans le gaz brut.
	Épurateurs	HCl ⁽²⁾ < 10 mg/Nm ³ HBr ⁽²⁾ < 5 mg/Nm ³	Concentrations basées sur les seuils de l'autorisation autrichienne.
	Injection de sorbant semi-sec	SO ₂ < 100 mg/Nm ³ HCl < 10 à 20 mg/Nm ³ HF < 1 à 5 mg/Nm ³	Plage d'application indicative pour le SO ₂ < 1 000 mg/m ³ dans le gaz brut.
Oxydes d'azote	RNCS	Réduction 50 à 80 % NO _x	
	RCS	Réduction 85 à 95 % NO _x < 50 mg/m ³ . Ammoniac < 5 mg/m ³	Le chiffre peut être plus élevé lorsque l'effluent gazeux a une forte concentration en hydrogène.
Dioxines	Traitement primaire + adsorption sur catalyseur 3 lits	< 0,1 ng/Nm ³ (TEQ)	La formation de dioxines dans le procédé doit être évitée autant que possible.
Mercure	Adsorption	0,05 mg/Nm ³	0,01 mg/Nm ³ mesuré dans une unité d'incinération de déchets en Autriche dotée d'un filtre à charbon actif.
Ammoniac et amines	Épurateur	< 1 à 10 mgNm ³	Épurateur à l'acide.
Sulfure d'hydrogène	Absorption (épurateur à médium basique)	1 à 5 mg/Nm ³	L'absorption du H ₂ S est de 99 %+. Une autre option est l'absorption dans un épurateur à l'éthanolamine, suivie de la récupération du soufre.
<p>1. Sauf mention contraire, les concentrations se rapportent aux moyennes journalières de mesures de 30 minutes, faites dans les conditions de référence sur gaz sec au point de rejet, à 0 °C, 101,3 kPa, et pour une teneur en oxygène de 3 % volume (teneur en oxygène de 11 % volume en cas d'oxydation catalytique/thermique).</p> <p>2. Valeurs moyennes journalières en conditions normalisées. Les valeurs sur une demi-heure sont HCl < 30 mg/m³ et HBr < 10 mg/m³.</p>			

Tableau B: valeurs associées aux MTD pour la réduction des autres polluants atmosphériques émis par les procédés COGV

Les polluants atmosphériques émis par les procédés COGV ont des caractéristiques très différentes (en termes de toxicité, de capacité de réchauffement global, de création d'ozone photochimique, d'appauvrissement de l'ozone stratosphérique, etc.) et sont classés selon une multitude de systèmes. En l'absence d'une classification paneuropéenne, le tableau C présente les niveaux associés aux MTD selon le système néerlandais NeR. Le NeR correspond à un niveau élevé de protection de l'environnement mais n'est qu'un exemple de bonne pratique. Il existe d'autres systèmes

de classification, pareillement valables, qu'on peut utiliser pour fixer des niveaux associés aux MTD, dont certains sont définis à l'annexe VIII du BREF.

Catégories**	Solutions possibles fondées sur les MTD (liste non exhaustive)	Niveaux d'émission associés aux MTD (mg/Nm ³)*	Seuil (kg/h)
Substances extrêmement dangereuses			
Dioxines & furannes	Modifications du procédé: bonnes conditions opératoires, charge de départ/combustible faiblement chargés en chlore.	0,1 (ng/Nm ³ iTEQ)	Pas de seuil
PCB	Dépollution en fin de cycle: charbon actif, filtre en tissu catalytique, incinérateur.	0,1**** (ng PCB/Nm ³ TEQ)	Pas de seuil
Particules			
Particules	Si la filtration n'est pas possible, «jusqu'à 25» s'applique Si la filtration n'est pas possible, «jusqu'à 50» s'applique	10-25 10-50	≥ 0,5 < 0,5
Substances cancérogènes*			
Σ C1	Incinérateur, épurateur, filtre absolu, charbon actif.	0,1	0,0005
Σ C1 + C2		1,0	0,005
Σ C1 + C2 + C3		5,0	0,025
Substances organiques (gaz/vapeurs)*			
Σ gO1	Incinérateur, charbon actif (avec régénération), unité de récupération des vapeurs	20	0,1
Σ gO1 + gO2		100	2,0
Σ gO1+ gO2 + gO3		100-150	3,0
Substances organiques (solides)*			
Σ sO1	Si la filtration n'est pas possible, «jusqu'à 25» s'applique Si la filtration n'est pas possible, «jusqu'à 50» s'applique	10-25 10-50	≥ 0,1 < 0,1
Σ sO1 + sO2	Si la filtration n'est pas possible, «jusqu'à 25» s'applique Si la filtration n'est pas possible, «jusqu'à 50» s'applique	10-25 10-50	≥ 0,5 < 0,5
Σ sO1 + sO2 + sO3	Si la filtration n'est pas possible, «jusqu'à 25» s'applique Si la filtration n'est pas possible, «jusqu'à 50» s'applique	10-25 10-50	≥ 0,5 < 0,5
Substances inorganiques (gaz/vapeurs)			
gI1	Nombreuses solutions différentes (épurateur chimique, épurateur à médium basique, charbon actif, etc.)	1,0	0,01
gI2		5,0	0,05
gI3		30	0,3
gI4	Laveur acide/basique, RNCS, RCS, injection de chaux.	200	5
Substances inorganiques (solides)*			
Σ sI1	Filtre à manches, épurateur, précipitateur électrostatique	0,2	0,001
Σ sI1 + sI2		1,0	0,005
Σ sI1 + sI2 + sI3		5,0	0,025
* La règle de la valeur cumulée s'applique (c'est-à-dire que le niveau d'émission donné correspond à la somme des substances de la catégorie considérée et des substances de la catégorie inférieure).			
** La classification détaillée de substances est donnée dans l'annexe VIII, «Systèmes de classification des États membres pour les émissions dans l'air».			
*** Le niveau d'émission s'applique seulement lorsque le seuil massique (des émissions non traitées) est dépassé. Les niveaux d'émission se rapportent aux moyennes sur une demi-heure en conditions normales (gaz sec au point de rejet à 0 °C et 101,3 kPa). La concentration d'oxygène n'est pas définie dans le NeR mais correspond habituellement à la concentration effective en oxygène (pour les incinérateurs, 11 % O ₂ en volume peut être acceptable).			
**** Les niveaux pour les PCB sont donnés ici en TEQ. Pour les facteurs à prendre en compte pour calculer ces niveaux, voir l'article «Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife», Van den Berg et al., Environmental Health Perspectives, Volume 106, n° 12, décembre 1998.			

Tableau C: niveaux d'émission dans l'air associés aux MTD pour les purges des procédés COGV

En ce qui concerne les **déverses vers torche**, l'option fondée sur les MTD est représentée par la combinaison/sélection appropriée de certaines techniques, notamment concevoir les unités de fabrication et les faire fonctionner de manière à minimiser la nécessité d'éliminer les hydrocarbures par le circuit de la torche. Le choix entre torche au niveau du sol et torche haute est basé sur des considérations de sécurité. Lorsque la torche haute est choisie, les MTD sont d'utiliser des brûleurs pilotes à flamme permanente avec détection de flamme pilote, de réaliser un mélange efficace et de prévoir une télésurveillance par circuit fermé de télévision. Les valeurs de réduction des COV associées aux MTD sont: > 99 % pour les torches hautes et > 99,5 % pour les torches basses.

Concernant les **fours de traitement**, la MTD est la chauffe au gaz avec des brûleurs bas NO_x afin d'arriver à des émissions associées de 50-100 $\text{mg NO}_x/\text{Nm}^3$ (en moyenne horaire) pour les installations nouvelles ou existantes. La démarche MTD pour les **autres unités de combustion** (chaudières de production de vapeur, turbines à gaz, etc.) sera trouvée dans le BREF sur les grandes installations de combustion.

Pour ce qui est des émissions de **dioxyde de carbone**, la MTD est l'utilisation rationnelle de l'énergie, mais le passage aux combustibles à faible teneur en carbone (riches en hydrogène) ou aux combustibles non fossiles durables peut également être considéré comme une option MTD.

Réduction des polluants de l'eau. S'agissant des polluants de l'eau, la démarche MTD consiste en la combinaison/sélection appropriée de techniques, notamment:

- traitement séparé ou récupération des flux d'eaux résiduelles contenant des métaux lourds ou des composés organiques toxiques ou non biodégradables, par oxydation (chimique), adsorption, filtration, extraction, stripping (à la vapeur), hydrolyse (pour améliorer la biodégradabilité) ou prétraitement anaérobie, avec ensuite un traitement biologique. Les valeurs d'émission associées aux MTD dans les flux traités individuellement sont (en moyenne journalière): Hg 0,05 mg/l; Cd 0,2 mg/l; Cu/Cr/Ni/Pb 0,5 mg/l; et Zn/Sn 2 mg/l.
- les flux d'eaux résiduelles organiques ne contenant pas de métaux lourds, ni de composés organiques toxiques ou non biodégradables, sont en théorie aptes à un traitement biologique combiné exécuté dans une station peu chargée (sous réserve de l'évaluation de la biodégradabilité, des effets inhibiteurs, des effets de détérioration des boues, de la volatilité et de la teneur en polluants résiduels). La valeur associée aux MTD pour la DBO de l'effluent est de moins de 20 mg/l (en moyenne journalière).

Les eaux polluées résultant des opérations COGV sont fortement influencées par un certain nombre de facteurs, entre autres: les procédés mis en œuvre, la variabilité des processus opératoires, les quantités d'eau consommées, les mesures de réduction des pollutions à la source et l'ampleur des prétraitements. Toutefois, au jugement des experts du groupe de travail technique, les niveaux d'émission associés aux MTD sont: DCO 30-125 mg/l; AOX < 1 mg/l et azote total 10-25 mg/l.

Réduction des déchets et résidus. S'agissant des résidus et déchets, la démarche MTD consiste en la combinaison/sélection appropriée de techniques, notamment les suivantes:

- catalyseurs: régénération/réutilisation et, une fois épuisés, récupération du contenu en métaux précieux;
- médiums d'épuration usés: régénération lorsque c'est possible ou, sinon, mise en décharge ou incinération;
- résidus des procédés organiques: maximiser l'utilisation comme intermédiaires ou comme combustibles ou, sinon, incinérer;
- réactifs épuisés: maximiser la récupération ou l'utilisation comme combustibles ou, sinon, incinérer.

Procédé illustratif: oléfines "inférieures" (chapitre 7)

Généralités. Les oléfines "inférieures" représentent le groupe le plus important des produits chimiques de base dans le secteur COGV et servent à la fabrication d'une très large gamme de dérivés. En 1998, la production européenne d'éthylène était de 20,3

millions de tonnes et la production de propylène de 13,6 millions de tonnes. La filière du vapocraquage représente plus de 98 % de l'éthylène, et 75 % du propylène. On compte actuellement une cinquantaine de vapocraqueurs en Europe. La capacité moyenne des installations européennes est d'environ 400 kt/an, et les plus grandes ont une capacité proche du million de tonnes par an. Les intermédiaires utilisables pour la production d'oléfines s'étagent des gaz légers (par exemple, éthane et GPL) aux produits liquides des raffineries (naphta, gazole). Les intermédiaires lourds donnent en général une plus grande proportion de coproduits (propylène, butadiène, benzène) et nécessitent des installations plus grandes et plus complexes. Toutes les oléfines "inférieures" sont vendues sur la base des spécifications chimiques des produits, et non d'après des caractéristiques de performance en service, ce qui favorise les échanges sur les marchés internationaux, le prix de vente devenant alors le facteur dominant. Les installations de vapocraquage utilisent des technologies protégées, acquises sous licence auprès d'un petit nombre de firmes d'ingénierie internationales. Les conceptions reposent sur des principes similaires, mais certains détails, en particulier dans la zone du four, sont dictés par le choix et les propriétés des intermédiaires mis en œuvre. La concurrence mondiale a eu pour résultat qu'aucune technologie ne procure un avantage majeur en matière de performances et, le plus souvent, les facteurs intervenant dans le choix de la technologie sont l'expérience, les conditions locales et le coût total des équipements installés.

Procédé mis en œuvre. Le procédé de vapocraquage est hautement endothermique (15 à 50 GJ/t d'éthylène), il comprend des réactions de «craquage» se déroulant dans des fours à pyrolyse à des températures supérieures à 800 °C. Par contre, l'étape suivante de récupération et de purification des oléfines se fait par séparation cryogénique à des températures descendant à –150 °C sous des pressions de 35 bar. Les installations sont conçues pour intégrer étroitement la récupération d'énergie. En raison de la nature très volatile et inflammable des charges de départ et des produits obtenus, des critères de confinement très sévères sont imposés à l'échelle de l'unité, notamment l'usage fréquent de circuits fermés pour la décharge des surpressions, ce qui permet d'arriver à des pertes totales d'hydrocarbures pour l'ensemble du vapocraqueur aussi faibles que 5 à 15 kg/t d'éthylène dans les unités les plus performantes en matière d'environnement.

Consommations/émissions. Les installations de vapocraquage ont un fort potentiel d'émissions du fait de leur taille.

Air. Les fours à pyrolyse brûlent des gaz à faible teneur en soufre (contenant souvent de l'hydrogène), et les émissions de combustion (CO₂, CO, NO_x) représentent la majorité des rejets du procédé dans l'air. Les émissions de dioxyde de soufre et de particules sont dues à l'utilisation comme combustibles des produits de craquage de faible valeur (par exemple, dans les chaudières auxiliaires et autres appareils de chauffe) et à la combustion du coke déposé sur les serpentins des fours. Les émissions de COV proviennent des procédés de combustion, des pertes fugitives et des pertes ponctuelles aux points de mise à l'atmosphère.

Eau. En plus des effluents généraux (eau de chaudière, par exemple), trois courants d'effluents spécifiques sont produits: l'eau de traitement (purges de la vapeur de dilution), la soude caustique usée et l'eau des jets haute pression dans les réservoirs de décokage (lorsque ces équipements existent). Les flux qui ont été en contact avec des hydrocarbures peuvent contenir des polluants tels que: hydrocarbures, particules et solides inorganiques dissous, matières à forte demande chimique ou biologique d'oxygène, traces de cations métalliques.

Déchets solides. Le vapocraquage effectué sur du gaz naturel ou du naphta génère assez peu de déchets solides, mais des boues huileuses sont produites lorsque la charge de départ est du gazole. Les déchets consistent pour la plus grande part en boues organiques et en coke; toutefois, les catalyseurs usés, les adsorbants et les divers solvants pourront nécessiter une élimination périodique.

Meilleures techniques disponibles

Sélection du procédé. Le vapocraquage est le seul procédé de grande capacité actuellement disponible permettant de produire toute la gamme des oléfines "inférieures", et on le classe généralement comme MTD. Il n'y a pas de préférence en ce qui concerne l'intermédiaire de départ, bien que les émissions des usines travaillant sur le gaz naturel soient en général plus faibles que celles des installations utilisant comme intermédiaire le naphta ou le gazole.

Émissions dans l'air. Le choix de fours de pyrolyse efficaces, leur entretien et leur conduite représentent l'option MTD la plus importante pour minimiser les rejets à l'atmosphère. Les fours modernes ont des rendements thermiques de l'ordre de 92-95 %. Ils fonctionnent au gaz naturel ou, très souvent, brûlent les gaz résiduels (mélange de méthane et d'hydrogène). Ils comportent des systèmes de contrôle-commande évolués assurant une conduite de chauffe efficace et sont équipés, soit de brûleurs très bas NO_x (valeurs d'émission associées aux MTD: 75 à 100 mg NO_x/Nm³, moyenne horaire), soit d'unités d'élimination des NO_x par réduction catalytique sélective ou RCS (valeurs d'émission associées aux MTD: 60 à 80 mg NO_x/Nm³, moyenne horaire). Pour ce qui est de l'ammoniac rejeté par les unités de RCS, les niveaux d'émission associés aux MTD sont, pour les unités modernes, inférieurs à 5 mg/m³ (moyenne horaire) pour des taux élevés de réduction des NO_x, ces valeurs pouvant se dégrader à mesure que le catalyseur vieillit.

Les fours de craquage sont périodiquement décokés au moyen d'un mélange air-vapeur. Le rejet gazeux du décokage peut être envoyé dans les chambres de combustion des fours ou dans un réservoir de décokage séparé où les émissions de particules sont ramenées à moins de 50 mg/Nm³ (moyenne horaire) grâce à des systèmes de récupération par pulvérisation d'eau ou par cyclone.

Les torches hautes, de grande capacité, sont une caractéristique des usines d'éthylène, car elles offrent une voie d'évacuation sûre des hydrocarbures en cas de perturbation majeure de l'installation. Le torchage ne crée pas seulement un impact environnemental (visibilité, bruit), il représente en outre une perte de valeur importante pour l'exploitant. La MTD est donc de minimiser les déverses vers torche par l'emploi d'installations et d'équipements éprouvés, de grande fiabilité, par la mise en place d'installations de recyclage pour les matières envoyées vers la torche et par l'organisation d'autres trajets d'évacuation (par exemple, envoi dans d'autres parties du procédé pour les matières hors spécification). Élaborer et appliquer de bonnes pratiques de gestion pour la conduite et la maintenance des installations est également un facteur important dans l'atteinte des meilleures performances possibles, et donc des plus faibles émissions possibles. La surveillance continue par un circuit fermé de télévision, la régulation automatique du débit d'injection de vapeur et la détection de la flamme pilote représentent la meilleure option MTD pour minimiser la durée et l'ampleur des éventuelles perturbations du circuit de la torche. Dans les conditions optimales, le rendement de combustion de la torche est de 99 %.

Les gaz acides, notamment le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre, sont éliminés du gaz craqué en les mettant à réagir avec la soude caustique (parfois en ayant d'abord diminué la charge de gaz acides par lavage aux amines régénérables). Des rejets de gaz acide peuvent également se produire si l'installation n'est pas en mesure de récupérer son flux de soude usée, ou si elle utilise des techniques d'oxydation à l'air humide pour traiter le flux avant son rejet dans l'effluent aqueux. Le traitement de la soude usée par acidification génère du sulfure d'hydrogène gazeux qui est, soit envoyé dans un incinérateur adapté (où il est brûlé en dioxyde de soufre), soit, plus rarement, acheminé vers une unité Claus de désulfuration.

La MTD est d'éviter l'emploi de purges à l'atmosphère dans les opérations de stockage et de manutention d'hydrocarbures volatils. La MTD pour minimiser les émissions fugitives est de recourir au maximum aux canalisations soudées, de monter des systèmes de joint à haute étanchéité pour les pompes et les compresseurs, et d'utiliser des presse-étoupe appropriés pour les robinets d'isolement et vannes de régulation, le tout appuyé par des systèmes de gestion efficaces destinés à assurer la surveillance et la réduction des émissions à travers des dispositions de maintenance préétablies.

Émissions dans l'eau. La démarche MTD en ce qui concerne les effluents aqueux consiste à mettre en œuvre des dispositions intégrées au procédé et à recycler/retraiter les rejets afin d'assurer un maximum de récupération avant le traitement final.

- MTD pour le flux de l'eau du procédé (effluent provenant de la condensation de la vapeur de dilution utilisée dans les fours de craquage): prévoir une installation de production de vapeur utilisant la vapeur de dilution, dans laquelle l'effluent est lavé pour être débarrassé de ses hydrocarbures lourds, traité par stripping et revaporisé pour être recyclé dans les fours.
- MTD pour le flux de soude caustique usée: on peut procéder par récupération, oxydation à l'air humide, acidification (suivie d'une récupération du soufre ou d'une incinération) ou torchage du gaz acide.
- MTD pour le traitement de l'effluent final: séparation physique (par exemple, déshuileur API ou à plaques ondulées), suivie d'un polissage (par exemple, oxydation à l'eau oxygénée ou biotraitement). Les émissions finales dans l'eau obtenues par l'emploi des MTD sont notamment les suivantes (en moyennes journalières): DCO 30-45 mg/l et COT 10-15 mg/l (2-10 g/t d'éthylène).

Déchets/sous-produits. La démarche fondée sur les MTD comprend l'enlèvement périodique: des déchets organiques, telles que les boues des séparateurs API, en vue de leur élimination par incinération par un sous-traitant spécialisé; des catalyseurs et des desséchants usés en vue de leur mise en décharge après récupération des métaux précieux; et des fines de coke, rendues non pulvérulentes, en vue de leur élimination par mise en décharge et/ou incinération.

Procédé illustratif: aromatiques (chapitre 8)

Généralités. Le terme «aromatiques» recouvre le benzène, le toluène et les xylènes en mélange, orthoxylène, paraxylène, métaxylène (on les désigne communément sous le terme BTX). Le benzène sert à produire le styrène, le cumène et le cyclohexane. Le toluène est utilisé pour la plus grande part dans la production du benzène, du phénol et du di-isocyanate de toluène. Le paraxylène est transformé en polyéthylène téréphtalate (PET), les xylènes en mélange sont utilisés principalement comme solvants et l'orthoxylène sert à fabriquer l'anhydride phtalique.

En 1998, l'industrie ouest-européenne des composés aromatiques a produit plus de 10 millions de tonnes, représentant une valeur de 2,3 milliards de dollars. Le marché des

aromatiques est complexe et mouvant, du fait qu'il concerne six grands produits, qui sont élaborés à partir de procédés et d'intermédiaires très différents. Les prix de marché des produits aromatiques sont tributaires les uns des autres et dépendent également du cours du brut, du prix du naphta et des taux de change. En outre, la directive Auto-Oil de l'Union européenne limite depuis le 1^{er} janvier 2000 la teneur en benzène dans l'essence à < 1 %, et la nécessité concomitante d'extraire le benzène des intermédiaires amont a entraîné une hausse de la production de benzène dans l'UE.

Procédé mis en œuvre. Les aromatiques BTX sont produits à partir de trois intermédiaires principaux: les reformats de raffinerie, l'essence de pyrolyse des vapocraqueurs et le benzol venant de la distillation du goudron de houille. Ces intermédiaires sont des mélanges d'aromatiques qui doivent être séparés et purifiés avant leur mise sur le marché.

- *Benzène:* en Europe, 55 % du benzène vient de l'essence de pyrolyse, 20 % du reformat, quelques pour-cent du goudron de houille et le reste du traitement chimique des autres aromatiques. On compte en Europe 57 unités de production, dont la capacité globale s'élève à 8 100 kt/an.
- *Toluène:* en Europe, l'essence de pyrolyse et le reformat entrent à parts égales dans la production de toluène. Les 28 unités de production ont une capacité globale de 2 760 kt/an.
- *Xylène:* le reformat est la principale source de xylènes. La fabrication des xylènes est normalement concentrée sur le paraxylène, mais la plupart des producteurs extraient également l'orthoxylène et le métaxylène. Il y a en Europe 11 unités de production, représentant une capacité globale de 1 850 kt/an.

Le choix du procédé de fabrication est une décision stratégique qui dépend de la disponibilité et du coût des intermédiaires, et de la demande de produits aromatiques. La diversité des intermédiaires et des produits demandés est telle que chaque usine a pratiquement sa configuration propre. Toutefois, la production d'aromatiques à partir d'un intermédiaire pétrochimique fait appel à tout ou partie d'un ensemble de procédés unitaires liés et intégrés qui permettent:

- de séparer les aromatiques (des non-aromatiques) et d'isoler les produits purs au moyen de procédés de séparation physique évolués (par exemple, distillation azéotropique, distillation extractive, extraction liquide-liquide, cristallisation par congélation, adsorption, complexation au moyen de BF_3/HF). La méthode la plus courante est l'extraction aux solvants suivie d'une distillation;
- de réaliser des conversions chimiques vers des produits plus avantageux au moyen d'un certain nombre de techniques telles que:
 - du toluène au benzène par hydrodésalkylation (THD ou HDA),
 - du toluène au benzène et au xylène par dismutation du toluène (TDP),
 - du xylène et/ou du m-xylène au p-xylène par isomérisation.

Les unités de production d'aromatiques peuvent être implantées soit dans des raffineries, soit dans des complexes pétrochimiques, et l'intégration du procédé permet l'utilisation partagée des utilités, des équipements de manutention des sous-produits et des installations communes telles que les déverses vers la torche et le traitement des eaux industrielles. La plupart des unités de fabrication d'aromatiques sont conçues et réalisées par des ingénieristes internationaux. On dénombre plus de 70 licences de procédés et

plus de 20 donneurs de licence, chacun utilisant des intermédiaires différents et des caractéristiques de fabrication différentes en fonction des conditions locales.

Consommations/émissions. La consommation d'énergie dépendra de la teneur en aromatiques de l'intermédiaire, du degré d'intégration des chaleurs produites et de la technologie utilisée. Les procédés de production des aromatiques peuvent être exothermiques (par exemple, l'hydrotraitement) ou à forte intensité énergétique (par exemple, la distillation), et offrent de nombreuses possibilités d'optimiser la récupération et l'utilisation des chaleurs.

Les émissions des installations de production d'aromatiques sont dues principalement à l'utilisation des utilités (telles que chaleur, électricité, vapeur, eau de refroidissement) nécessaires aux procédés de séparation. Normalement, les procédés ne comportent pas dans leurs dispositions constructives de purges à l'atmosphère et les quelques émissions du procédé de base sont dues à l'élimination des impuretés, aux flux de déchets inhérents au procédé et aux émissions des équipements.

Meilleures techniques disponibles. Il n'est pas possible de classer comme MTD un procédé particulier, car le processus de sélection est très dépendant des intermédiaires disponibles et des produits demandés.

Émissions dans l'air. La démarche MTD consiste à combiner/sélectionner un certain nombre de techniques, notamment:

- optimiser l'intégration de l'énergie dans l'unité d'aromatiques et dans les unités voisines;
- pour les fours nouveaux, installer des brûleurs ultra-bas NO_x ou, pour les grands fours, des unités d'élimination catalytique des NO_x (RCS). Pour les fours existants, l'installation dépend de la conception, de la taille et de l'agencement de l'unité;
- acheminer les décharges normales des soupapes de purge et de surpression du procédé vers les systèmes de récupération de gaz ou vers le circuit de la torche;
- prévoir des systèmes d'échantillonnage en circuit fermé, ce qui permettra de protéger au mieux les opérateurs et de minimiser les émissions lors de la phase de purge avant la prise des échantillons;
- utiliser des systèmes de régulation à coupure de chauffe qui interrompent l'apport de chaleur, permettant ainsi la mise à l'arrêt rapide et sécurisée de l'unité et, donc, la réduction des décharges à l'atmosphère, en cas de perturbation de marche;
- utiliser des systèmes en circuit fermé pour les drainages et purges des équipements contenant des hydrocarbures préalablement aux interventions de maintenance, en particulier s'ils contiennent > 1 %_{masse} de benzène ou > 25 %_{masse} d'aromatiques;
- pour les circuits où le flux du procédé contient > 1 %_{masse} de benzène ou > 25 %_{masse} d'aromatiques, utiliser des pompes à rotor noyé, ou une étanchéité à joint simple à balayage de gaz, ou une étanchéité à double garniture mécanique, ou des pompes à couplage magnétique;
- pour les vannes manuelles ou les vannes de réglage à tige extérieure, prévoir un soufflet et un presse-étoupe ou utiliser des matériaux de garniture à haut pouvoir hermétique (par exemple, fibre de carbone) lorsque les émissions fugitives constituent un risque de santé;
- utiliser des compresseurs à double garniture mécanique, ou à étanchéité par un liquide compatible avec le procédé, ou à joint à gaz, ou des modèles sans joints dynamiques;

- brûler les gaz relargués par l'hydrogénation dans un four doté d'une récupération de chaleur;
- pour le stockage en vrac des aromatiques [Commission européenne, DG XI, 1990 n° 16], utiliser des réservoirs à toit flottant à double joint (sauf pour les composés aromatiques dangereux comme le benzène), ou des réservoirs à toit fixe comprenant un toit flottant interne équipé de joints à haute étanchéité, ou des réservoirs à toit fixe sur lesquels les espaces de vapeurs sont interconnectés et ramenés sur un seul point de purge avec une récupération ou absorption des vapeurs;
- utiliser des circuits de purge fermés pour les dégazages dus aux chargements/déchargements d'aromatiques, procéder aux chargements par le bas (en source) et envoyer les vapeurs produites vers une unité de récupération de vapeurs, un brûleur ou une torche.

Émissions dans l'eau. La démarche MTD consiste à combiner/sélectionner un certain nombre de techniques, notamment:

- minimiser la production d'eau et maximiser la réutilisation des eaux résiduelles;
- récupérer les hydrocarbures (par exemple, par stripping à la vapeur) et les recycler comme combustible ou vers d'autres valorisations, et prévoir un traitement biologique sur la phase eau (après déshuilage).

Déchets: La démarche MTD consiste à combiner/sélectionner un certain nombre de techniques, notamment:

- récupérer et réutiliser les métaux précieux des catalyseurs usés et mettre en décharge les substrats;
- incinérer les boues huileuses et récupérer la chaleur;
- mettre en décharge ou incinérer les argiles utilisées comme adsorbants.

Procédé illustratif: oxyde d'éthylène/éthylène-glycols (chapitre 9)

Généralités. L'oxyde d'éthylène (OE) est un intermédiaire chimique essentiel, qui est à la base de nombreux produits importants. Le principal débouché est celui des éthylène-glycols (EG), mais les éthoxylates, les éthers de glycol et les éthanolamines représentent aussi des débouchés importants.

La capacité de production totale d'OE (en sortie de réacteur) dans l'Union européenne est de l'ordre de 2 500 kt/an, et on recense 14 sites de fabrication. Une part d'environ 40 % de cet OE est convertie en glycols (le chiffre est d'environ 70 % à l'échelle mondiale). Les installations européennes sont le plus souvent conçues pour une production intégrée d'OE et d'EG. L'oxyde d'éthylène et le monoéthylène-glycol sont en général vendus sur la base des spécifications chimiques des produits, et non d'après des caractéristiques de performance en service, et la concurrence porte donc principalement sur les prix.

L'oxyde d'éthylène est toxique et il est cancérogène pour l'homme. C'est un gaz inflammable, même sans être mélangé à l'air, qui peut s'autodécomposer en explosant. Les éthylène-glycols sont des liquides stables, non corrosifs qui peuvent causer une légère irritation oculaire et, en cas de contact répété, une irritation de la peau.

Procédé mis en œuvre. L'oxyde d'éthylène est produit à partir d'éthylène et d'oxygène (ou d'air) par une réaction en phase gazeuse sur un catalyseur en argent. Le catalyseur n'est pas sélectif à 100 %, et une partie de la charge d'éthylène est convertie en CO₂ et

en eau. La chaleur de réaction libérée dans les réacteurs d'OE est récupérée et sert à produire de la vapeur qui est utilisée pour les besoins de chauffe dans l'installation. L'OE est extrait de l'effluent gazeux du réacteur par absorption dans l'eau suivie d'une concentration dans une unité de stripping. Dans le procédé à l'oxygène, une partie du gaz recyclé provenant de l'absorbeur d'OE est passée à travers une colonne dans laquelle le dioxyde de carbone est enlevé par absorption (dans une solution chaude de carbonate de potassium) puis extrait de la solution de carbonate dans une unité de stripping.

Les éthylène-glycols sont produits en faisant réagir l'OE avec de l'eau à une température élevée (généralement 150-250 °C). Le produit principal est le monoéthylène-glycol (MEG), mais le diéthylène-glycol (DEG) et le triéthylène-glycol (TEG) sont des coproduits intéressants. Le MEG est utilisé principalement pour la production de fibres polyester et de polyéthylène téréphtalate (PET).

Consommations/émissions. La sélectivité du catalyseur d'OE peut avoir une incidence significative sur la consommation de matières premières et d'énergie, ainsi que sur la production des effluents gazeux et liquides, des sous-produits et des déchets. Les principaux flux d'effluents du procédé OE/EG sont les suivants:

- le **flux de purge de CO₂** assure le balayage du CO₂ (accompagné de traces d'éthylène et de méthane) formé dans le réacteur d'OE. Il est récupéré pour être vendu ou oxydé par voie thermique ou catalytique;
- le **flux de purge de gaz inertes** assure le balayage des gaz inertes présents dans l'éthylène et l'oxygène utilisés comme charges de départ. Cette purge est constituée principalement d'hydrocarbures, et on l'utilise en général comme gaz combustible;
- le flux du sous-produit **glycols lourds** peut souvent être vendu à des clients;
- le **flux du drainage d'eau** est l'effluent aqueux combiné émanant de l'ensemble de l'unité OE/EG, et est envoyé dans une unité de traitement biologique où les petites quantités d'hydrocarbures solubles dans l'eau (principalement des glycols) seront dégradées;
- la principale source de **déchets solides** est le catalyseur d'OE usé (qu'on remplace périodiquement lorsqu'il a perdu son activité et sa sélectivité). Le catalyseur est envoyé à un sous-traitant extérieur pour récupération de l'argent, et le substrat inerte est mis en décharge.

Meilleures techniques disponibles

Procédé. Le procédé classé MTD pour l'**oxyde d'éthylène** est l'oxydation directe de l'éthylène par de l'oxygène pur (car il consomme moins d'éthylène et libère moins de gaz). Le procédé MTD pour l'**éthylène-glycol** est celui basé sur l'hydrolyse de l'OE (dans des conditions de réaction ajustées pour maximiser la production du ou des glycols désirés et minimiser la consommation d'énergie).

Émissions dans l'air. Les techniques permettant d'éviter la dégradation du confinement de l'OE, et, partant, l'exposition des opérateurs à ce gaz, sont également considérées comme les meilleures disponibles pour assurer la protection de l'environnement.

La MTD pour la purge de CO₂ est de récupérer le CO₂ pour le vendre comme produit. Si cela n'est pas possible, la MTD est de minimiser les émissions de CO₂, de méthane et d'éthylène en utilisant un catalyseur d'oxydation à plus haut rendement, en réduisant les niveaux de méthane et d'éthylène avant le stripping du CO₂ et/ou en envoyant la purge de CO₂ vers une unité d'oxydation thermique/catalytique.

La MTD pour la purge des «inertes» est le transfert dans un circuit de gaz combustible pour valorisation énergétique ou dans le circuit de la torche (ce qui réduit généralement les niveaux d'émission d'OE à moins de 1 mg OE/Nm³, moyenne horaire). Si la réaction est menée en présence d'air au lieu d'oxygène pur, la MTD sera de transférer le flux des «inertes» excédentaires vers un second réacteur d'oxydation afin de convertir la plupart de l'éthylène résiduel en OE.

La démarche retenue comme MTD pour l'OE contenant des gaz de purge est la suivante:

- lavage à l'eau jusqu'à <5 mg OE/Nm³ (moyenne horaire) et décharge à l'atmosphère (pour les purges à faible teneur en méthane et éthylène);
- lavage à l'eau et recyclage dans le procédé (pour les flux de purge ayant une teneur notable en méthane et éthylène);
- techniques de minimisation (par exemple, assurer l'équilibrage des pressions et le retour des vapeurs dans les opérations de stockage/chargement).

Émissions dans l'eau. La MTD en ce qui concerne la réduction des émissions dans l'eau est de procéder à une concentration sur les flux contributifs partiels, de manière à récupérer un flux chargé en composés organiques lourds (pour vente ou incinération), et d'acheminer l'effluent restant vers une unité de traitement biologique. L'application de la MTD permet d'atteindre un niveau d'émissions de 10-15 g de COT par tonne d'OE en sortie de réacteur.

Sous-produits et déchets:

- La MTD pour les glycols lourds est de faire en sorte qu'il se forme le moins possible de matières résiduelles durant la fabrication et ensuite de maximiser les ventes possibles afin qu'il y ait le moins possible de quantités à éliminer (par exemple, par incinération).
- La MTD pour le catalyseur d'OE utilisé est d'optimiser la durée de vie du catalyseur, puis, en fin de vie, de récupérer l'argent qu'il contient avant d'éliminer le substrat (par exemple, par mise en décharge).

Procédé illustratif: formaldéhyde (chapitre 10)

Généralités: Le formaldéhyde est largement utilisé dans la fabrication de nombreux produits (résines, peintures, etc.), soit sous forme de ses polymères à 100 %, soit comme produit de réaction avec d'autres produits chimiques. La capacité de production européenne totale est de 3 100 kt/an, pour 63 unités de fabrication réparties dans 13 États membres. Le formaldéhyde est toxique et on le soupçonne d'être cancérigène aux fortes concentrations, mais son odeur très irritante limite d'elle-même le risque d'exposition à de trop fortes concentrations. Des pratiques opérationnelles strictes sont établies pour limiter l'exposition des opérateurs.

Procédé mis en œuvre. Le formaldéhyde est produit à partir du méthanol, par oxydation catalytique menée soit sous insuffisance d'air («procédé argent»), soit sous excès d'air («procédé aux oxydes métalliques»). Le procédé sur catalyseur argent peut lui-même se subdiviser en options pour la conversion totale ou partielle du méthanol. Les différentes filières de fabrication ont toutes des avantages et des inconvénients et la capacité européenne de production de formaldéhyde se divise à peu près également entre les filières «argent» et «oxydes».

Consommations/émissions. L'électricité et la vapeur sont les deux principales utilités et leur consommation est directement liée à la sélectivité du processus. Cette sélectivité est

elle-même fonction de la perte de carbone (sous forme de CO ou de CO₂) dans les réacteurs. Plus la perte de carbone est faible, plus la sélectivité est grande. Cependant, l'oxydation complète du carbone est très exothermique (par rapport aux réactions produisant le formaldéhyde), de sorte qu'une perte de carbone élevée produit davantage de vapeur. Un catalyseur de mauvaise qualité produit donc de grandes quantités de vapeur mais est pénalisant pour la consommation de méthanol.

Émissions dans l'air. Pour le procédé sur catalyseur argent comme pour le procédé sur catalyseur aux oxydes, le gaz relargué dans la colonne d'absorption du formaldéhyde est le seul effluent gazeux continu. Les principaux polluants sont le formaldéhyde, le méthanol, le CO et l'éther diméthylique. D'autres émissions peuvent provenir de la respiration des réservoirs de stockage et des pertes fugitives.

Émissions dans l'eau. Dans les conditions de fonctionnement normales, les procédés argent et oxydes ne produisent aucun effluent liquide continu qui soit d'importance appréciable. Dans de nombreux cas, les rejets occasionnels peuvent être réutilisés dans le procédé pour diluer le produit formaldéhyde.

Déchets: Il y a très peu de déchets solides formés dans les conditions de fonctionnement normales. On notera cependant les catalyseurs usés, les formations de paraformaldéhyde solide et les filtres usés.

Meilleures techniques disponibles. La meilleure filière de fabrication peut être aussi bien la catalyse sur oxydes métalliques que la catalyse sur argent. Le choix dépendra de facteurs tels que la consommation et le prix du méthanol, la capacité de production de l'unité, la taille des installations, la consommation d'électricité, la production de vapeur et le prix/la durée de vie du catalyseur. La MTD consiste à optimiser le bilan énergétique en prenant en compte le site environnant.

Émissions dans l'air:

- La MTD pour les purges provenant de l'absorbeur, des réservoirs de stockage et des systèmes de chargement/déchargement est la récupération (par condensation, lavage, etc.) et/ou le traitement dans une unité de combustion locale ou centrale afin de parvenir à un niveau d'émission de formaldéhyde < 5 mg/Nm³ (moyenne journalière).
- La MTD pour les gaz relargués par l'absorbeur dans le **procédé argent** est la valorisation énergétique dans un moteur ou dans un réacteur d'oxydation thermique afin d'arriver à des niveaux d'émissions de:
 - pour le monoxyde de carbone, 50 mg/Nm³ en moyenne journalière (0,1 kg/t de formaldéhyde 100 %),
 - pour les oxydes d'azote (sous forme de NO₂), 150 mg/Nm³ en moyenne journalière (0,3 kg/t de formaldéhyde 100 %).
- La MTD pour les gaz relargués par la réaction dans le **procédé oxydes** est l'oxydation catalytique afin d'arriver à des niveaux d'émissions de:
 - pour le monoxyde de carbone, < 20 mg/Nm³ en moyenne journalière (0,05 kg/t de formaldéhyde 100 %),
 - pour les oxydes d'azote (sous forme de NO₂), < 10 mg/Nm³ en moyenne journalière.
- La MTD, pour ce qui est de la conception des réservoirs de stockage de méthanol, est de réduire les purges par des techniques telles que le retour des purges durant les chargements/ déchargements.

- Les MTD pour les purges des réservoirs de stockage du méthanol et du formaldéhyde comprennent: l'oxydation thermique/catalytique, l'adsorption sur charbon actif, l'absorption dans l'eau, le recyclage dans le procédé et le renvoi sur l'aspiration de la soufflante d'air du procédé.

La MTD pour l'**eau résiduelle** est de maximiser sa réutilisation comme eau de dilution pour le produit «solution de formaldéhyde» ou, lorsque cela n'est pas possible, de l'épurer par un traitement biologique.

La MTD pour le **catalyseur usé** est d'abord de donner le maximum de longévité au catalyseur en optimisant les conditions de la réaction, et ensuite de récupérer le métal sur le catalyseur usé.

Pour ce qui est de la formation de **paraformaldéhyde** solide dans les équipements du procédé, la MTD est de l'empêcher en optimisant la chauffe, l'isolation et la circulation des flux, et de réutiliser les inévitables accumulations de matière.

Procédé illustratif: acrylonitrile (chapitre 11)

Généralités. L'acrylonitrile est un monomère intermédiaire utilisé dans le monde entier pour plusieurs applications. La majorité de l'acrylonitrile produit en Europe sert à la production de fibre acrylique, l'ABS représentant la seconde application en importance. L'UE compte sept installations de production opérationnelles, qui représentent une capacité théorique de 1 165 kt/an.

Procédé mis en œuvre. Le procédé BP/SOHIO représente 95 % de la production mondiale d'acrylonitrile et est utilisé dans toutes les usines de l'UE. Il consiste en une ammoxydation exothermique du propylène en phase vapeur, réalisée en utilisant un excès d'ammoniac en présence d'un lit de catalyseur fluidisé à l'air. Plusieurs réactions secondaire interviennent et trois coproduits sont principalement obtenus:

- le cyanure d'hydrogène, qui peut être transformé sur place en d'autres produits, ou vendu comme produit (si une utilisation lui est trouvée), ou éliminé par incinération, ou traité par une combinaison de ces trois options;
- l'acétonitrile, qui est purifié et vendu comme produit et/ou éliminé par incinération;
- le sulfate d'ammonium, qui est récupéré comme produit (notamment comme engrais) ou détruit dans une autre installation du site.

Les consommations de matières premières et d'énergie du procédé sont fonction de facteurs tels que le choix du catalyseur, le volume de production et la configuration de l'unité de récupération. Le propylène et l'ammoniac sont les principales matières premières mais le catalyseur «d'appoint» représente également un consommable non négligeable.

L'ammoxydation du propylène est une réaction hautement exothermique. Les unités d'acrylonitrile sont généralement exportatrices nettes d'énergie: la chaleur de la réaction est mise à profit pour produire de la vapeur haute pression, qu'on utilise en général pour entraîner les compresseurs d'air et fournir de l'énergie aux unités de séparation/purification situées en aval. L'exportation d'énergie se situe dans la plage de 340 à 5 700 MJ/t d'acrylonitrile, de sorte que la gestion de l'énergie à l'échelle du site est une question essentielle.

De l'eau est produite durant l'étape de réaction et l'évacuation de l'eau hors du procédé représente un aspect essentiel de la conception des unités de fabrication. Les techniques utilisées sont très diverses et, dans l'une des plus courantes, l'opération clé consiste à concentrer les polluants présents dans l'eau par évaporation. Le flux pollué ainsi concentré peut être brûlé ou recyclé dans d'autres parties du procédé afin de maximiser la récupération de produits revendables (avant de brûler le flux pollué). Le flux d'eau «propre» obtenu après les opérations de concentration reçoit un traitement complémentaire, normalement dans une station d'épuration biologique des eaux résiduelles.

Les gaz de réaction relargués dans l'absorbeur contiennent des substances non condensables (azote, oxygène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, propylène, propane, etc.), ainsi que de l'eau vaporisée et des traces de polluants organiques. Ce flux peut être traité par oxydation thermique ou catalytique.

Une unité de production d'acrylonitrile peut comporter des installations destinées à incinérer les résidus du procédé ainsi qu'à brûler le cyanure d'hydrogène. La quantité et la composition des gaz de combustion dépendront de l'utilisation d'installations externes et de la disponibilité de consommateurs pour le cyanure d'hydrogène. Il n'y a habituellement pas de traitement spécifique des gaz de combustion (sauf pour valorisation énergétique).

En raison des propriétés dangereuses de l'acrylonitrile et du cyanure d'hydrogène, la sécurité est un aspect très important du stockage et des manutentions de ces produits.

Meilleures techniques disponibles. Le procédé classé MTD est l'ammoxydation du propylène dans un réacteur à lit fluidisé, avec récupération ultérieure de l'acrylonitrile. La récupération des principaux coproduits (cyanure d'hydrogène, acétonitrile et sulfate d'ammonium) pour revente peut être considérée comme une MTD selon les circonstances locales, mais des installations complémentaires de récupération/destruction sont nécessaires dans tous les cas.

S'agissant du gaz relargué dans l'absorbeur, la démarche MTD consiste à réduire le volume produit en perfectionnant le catalyseur et en optimisant les conditions de réaction/ fonctionnement. La MTD est ensuite de détruire les composés organiques (en visant une concentration d'acrylonitrile $< 0,5 \text{ mg/Nm}^3$, moyenne horaire) dans un appareil d'oxydation thermique ou catalytique local, ou dans un incinérateur commun, ou dans la chaudière d'une centrale. Dans tous les cas, la MTD comprendra une valorisation énergétique (normalement sous la forme de production de vapeur).

La MTD pour les divers flux de purge gazeux est de les envoyer soit dans le circuit de traitement des gaz relargués de l'absorbeur, soit dans la déverse vers torche commune au site pour destruction totale des composés organiques. D'autres flux de purge peuvent être épurés par lavage (en visant une concentration d'acrylonitrile $< 5 \text{ mg/Nm}^3$, moyenne horaire) pour permettre le recyclage des composants récupérés.

Les flux d'effluents aqueux pollués comprennent l'effluent de la section «trempe» («quenching») (chargé en sulfate d'ammonium), les résidus de stripping et les flux discontinus. La MTD comprend la cristallisation du sulfate d'ammonium en vue de sa vente comme engrais.

La MTD pour les flux d'eau est de les prétraiter par distillation afin d'abaisser leur teneur en hydrocarbures légers et de concentrer ou séparer les hydrocarbures lourds, dans le but de réduire la charge organique avant le traitement final. La MTD pour les flux d'hydrocarbures légers et lourds récupérés est de les soumettre à un traitement complémentaire pour récupérer les constituants utiles (par exemple, l'acrylonitrile), avant combustion avec valorisation énergétique.

La MTD pour les flux d'effluents aqueux est de traiter l'effluent pollué dans une station d'épuration locale, centrale ou extérieure comprenant un traitement biologique, pour mettre à profit la haute biodégradabilité des polluants organiques. Le niveau d'émissions associé à la MTD est de 0,4 kg de carbone organique total par tonne d'acrylonitrile.

Procédé illustratif: DCE/CVM (chapitre 12)

Généralités: Le dichloréthane (DCE) est principalement utilisé pour la production de chlorure de vinyle monomère (CVM), dont l'application quasi exclusive est la fabrication du PVC (chlorure de polyvinyle). Le procédé DCE/CVM est souvent intégré aux usines de production de chlore pour des raisons de transport du chlore et parce que la chaîne DCE/CVM/PVC est le plus gros consommateur de chlore. L'Union européenne compte 30 sites de production, offrant une capacité totale de production de CVM de 5 610 kt/an.

Procédé mis en œuvre. Dans le procédé à base d'éthylène, le DCE est synthétisé par chloration de l'éthylène (chloration directe à haute ou basse température) ou par chloration de l'éthylène en présence d'HCl et d'oxygène (oxychloration). Le produit DCE brut est lavé, séché et purifié, les émanations gazeuses produites étant dirigées vers une unité d'oxydation catalytique ou thermique. Le DCE purifié et sec est craqué par voie thermique dans des fours de craquage et donne du CVM et de l'acide chlorhydrique. Le CVM est ensuite purifié par distillation (élimination de l'HCl et du DCE non converti).

Lorsque tout l'HCl produit par le craquage du DCE est réutilisé dans une section d'oxychloration, et lorsqu'il n'y a pas de DCE ni d'HCL importé ou exporté, l'unité de fabrication de CVM est dite à bilan matières équilibré. En tirant profit à la fois de la chloration directe et de l'oxychloration pour la production de DCE, les unités équilibrées parviennent à un niveau élevé d'utilisation des sous-produits. Le fait qu'existent en même temps des réactions hautement exothermiques (chloration directe et oxychloration) et des consommateurs d'énergie (craquage du DCE, séparations du DCE et du CVM) offre des possibilités de récupération et de réutilisation de l'énergie.

Consommations/émissions. Les principales matières premières sont l'éthylène, le chlore, l'oxygène (air) et, selon la configuration du procédé, l'énergie.

Le CVM, en tant qu'agent cancérigène, est un polluant de l'**air** particulièrement redouté. Les autres polluants potentiels sont le DCE, les hydrocarbures chlorés (par exemple, le tétrachlorure de carbone).

Les principaux polluants de l'**eau** sont les composés organiques chlorés volatils et non volatils (par exemple, le DCE), les composés organiques et le catalyseur cuivre.

Le train de distillation du DCE produit des **résidus liquides** contenant un mélange de produits lourds (par exemple, des composés cycliques ou aromatiques chlorés, y compris des constituants liés à la dioxine — principalement le congénère octochlorodibenzofuranne de l'oxychloration — avec des sels de fer en suspension provenant des catalyseurs), et de produits légers (hydrocarbures chlorés C₁ et C₂).

Les principaux **déchets solides** sont les catalyseurs d'oxychloration usés, les résidus de la chloration directe, le coke du craquage thermique et la chaux usée (la chaux est utilisée dans certaines unités pour la neutralisation du CVM).

Meilleures techniques disponibles. En ce qui concerne la **sélection du procédé**, la meilleure démarche est la suivante:

- pour la production totale de DCE/CVM, la MTD est la chloration de l'éthylène;
- pour la chloration de l'éthylène, la MTD sera soit la chloration directe, soit l'oxychloration;
- pour la chloration directe, la MTD sera soit la variante basse température, soit la variante haute température;
- pour l'oxychloration de l'éthylène, il y a plusieurs choix pour l'oxydant (l'oxygène est la MTD pour les installations nouvelles et peut l'être pour les installations existantes utilisant l'air) et pour le réacteur (le réacteur à lit fixe et le réacteur à lit fluidifié sont l'un et l'autre classés MTD);
- optimiser l'équilibrage du procédé (entre les apports et les consommations de DCE/HCl) afin de maximiser le recyclage des flux du procédé et de viser la mise à l'équilibre total du procédé.

Polluants atmosphériques: La démarche «MTD» pour les principales purges du procédé est la suivante:

- récupérer l'éthylène, le DCE, le CVM et autres composés organiques chlorés par recyclage direct, par réfrigération/condensation, par absorption dans des solvants, ou par adsorption sur des solides;
- utiliser l'oxydation thermique ou catalytique pour arriver aux concentrations suivantes des gaz relargués (en moyennes journalières): DCE + CVM < 1 mg/Nm³, dioxines < 0.1 ng/Nm³ (iTEQ), HCl < 10 mg/Nm³;
- valoriser l'énergie et l'HCl récupérés de la combustion des composés organiques chlorés;
- mettre en place une surveillance continue en ligne des émissions à la cheminée pour O₂ et CO et un prélèvement périodique d'échantillons pour C₂H₄, CVM, DCE, Cl₂, HCl et les dioxines.

La MTD pour les émissions fugitives est d'utiliser les techniques permettant d'arriver aux valeurs suivantes pour les rejets: hydrocarbures chlorés volatils < 5 kg/h, DCE dans l'atmosphère de travail < 2 ppm et CVM dans l'atmosphère de travail < 1 ppm.

Polluants dans l'eau. Les MTD pour le prétraitement des effluents sont les suivantes:

- stripping à la vapeur ou à l'air chaud des composés organiques chlorés pour descendre à des concentrations de < 1 mg/l, les gaz relargués étant condensés puis récupérés ou incinérés;
- floculation, décantation et filtration des composés organiques chlorés semi-volatils ou non volatils qui sont adsorbés sur particules;
- précipitation alcaline et décantation (ou électrolyse) pour descendre à une concentration de cuivre < 1 mg/l.

La MTD pour le traitement final de l'effluent est un traitement biologique permettant d'atteindre les valeurs suivantes: hydrocarbures chlorés totaux 1 mg/l, cuivre total 1 mg/l, DCO 125 mg/l (50-100 avec nitrification-dénitrification en alternance), dioxines 0,1 ng/l (iTEQ), hexachlorobenzène + pentachlorobenzène 1 µg/l, hexachlorobutadiène 1 µg/l.

La MTD pour les sous-produits (résidus) est de minimiser leur formation par le choix judicieux des catalyseurs et des conditions opératoires, et de maximiser la réutilisation des sous-produits comme charges d'alimentation.

La MTD pour les déchets est de minimiser leur production et de les recycler dans le procédé. La MTD pour les boues d'épuration et le coke du craquage du DCE est l'incinération dans un incinérateur de déchets dangereux spécialisé ou polyvalent.

Procédé illustratif: di-isocyanate de toluène (chapitre 13)

Généralités: Les isocyanates, et en particulier le di-isocyanate de toluène (TDI), sont d'une grande importance commerciale en raison de leur utilisation dans la fabrication des polyuréthanes (qui sont à la base, par exemple, de mousses souples, de plastiques et de peintures pour l'ameublement, l'automobile et les produits de grande consommation). En 1991, la capacité de production mondiale de TDI était estimée à 940 kt. La capacité de production européenne était de 540 kt/an en 2001, avec des usines en Belgique, en Allemagne, en France et en Italie.

Procédé mis en œuvre. Les étapes de la fabrication du TDI sont la nitration du toluène, l'hydrogénation du dinitrotoluène (DNT) et la phosgénation du toluène diamine résultant (TDA) dilué dans un solvant. Le choix des conditions de réaction durant la phosgénation est important en raison de la réactivité des groupes isocyanates et de la possibilité de réactions secondaires.

Consommations/émissions. Les charges d'alimentation sont le toluène et le mélange sulfonitrique (pour produire le DNT intermédiaire), l'hydrogène (pour l'hydrogénation du DNT en TDA) et le phosgène (pour la phosgénation du TDA en TDI). Les solvants et les catalyseurs du procédé sont en grande partie réutilisés. Les principaux polluants de l'air sont les composés organiques (par exemple, toluène, TDA, solvants), les NO_x et le HCl. Les principaux polluants de l'eau sont les composés organiques (par exemple, les nitroaromatiques) et les sulfates. Le procédé d'hydrogénation produit des résidus de distillation et des catalyseurs usés. L'unité de phosgénation produit des résidus de distillation, des solvants pollués et du charbon actif qui sont éliminés par incinération.

Meilleures techniques disponibles. Le meilleur procédé est celui basé sur la phosgénation du toluène.

MTD du point de vue des consommations et des réutilisations:

- optimiser la réutilisation du gaz chlorhydrique et de l'acide sulfurique (fabrication du DNT);
- optimiser la valorisation énergétique de la réaction exothermique (sans compromettre l'optimisation du rendement) et de l'incinération des gaz résiduels (par exemple, dans un incinérateur à récupération).

La MTD pour les gaz résiduels est le traitement par lavage (en particulier pour l'élimination du phosgène, du gaz chlorhydrique et des COV) ou par incinération thermique des composés organiques et des oxydes d'azote. Les faibles concentrations de composés organiques peuvent être traitées par d'autres techniques, telles que le charbon actif. Les oxydes d'azote peuvent également être minimisés par oxydation partielle. Toute combinaison de méthodes de traitement qui serait équivalente est également considérée comme MTD. Les concentrations à l'émission (en moyennes horaires)

associées à ces techniques sont les suivantes: phosgène < 0,5 mg/m³, gaz chlorhydrique < 10 mg/m³ et, pour l'incinération, < 20 mg carbone total/m³.

MTD pour l'eau résiduelle de la nitration:

- réduction du volume de l'eau résiduelle et des émissions de nitrate/nitrite par optimisation du procédé DNT (volume de l'eau résiduelle < 1 m³/t);
- réutilisation au maximum de l'eau du procédé;
- élimination des composés nitroaromatiques (DNT, di/trinitrocrésols) afin de réduire la charge organique (< 1 kg COT/t DNT) et d'assurer la biodégradabilité (> 80 % d'élimination par l'essai Zahn-Wellens). Traitement biologique final pour éliminer la DCO/le COT et le nitrate;
- incinération (au lieu du prétraitement puis du traitement biologique de l'eau usée).

MTD pour l'eau résiduelle de l'hydrogénation:

- élimination des composés nitroaromatiques par stripping, distillation et/ou extraction des effluents;
- réutilisation de l'eau du procédé prétraitée. Volume de l'eau résiduelle < 1 m³/t TDA;
- incinération (au lieu du prétraitement puis du traitement biologique de l'eau usée).

MTD pour l'eau résiduelle de la phosgénation:

- optimiser le procédé pour arriver à une charge en COT < 0,5 kg/t TDI avant le traitement biologique.

La MTD pour la sécurité de l'usine est le confinement partiel des éléments les plus dangereux du procédé de phosgénation ou l'adoption de mesures de prévention contre les effets d'un rejet accidentel de phosgène (par exemple, par rideau de vapeur/d'ammoniac).

Les **Conclusions et recommandations (chapitre 14)** du BREF indiquent que l'échange d'informations organisé pour le secteur des produits chimiques organiques fabriqués en grand volume a été très fructueux. Un haut degré de consensus a été atteint et le BREF ne fait pas état de divergences de points de vue. Une importante somme d'informations a été communiquée, et les industriels et les États membres se sont fortement impliqués. En raison de la diversité des procédés utilisés dans la chimie organique de grand volume, le BREF ne pouvait pas balayer de façon détaillée l'ensemble du secteur, mais il représente une bonne première tentative pour définir les meilleures techniques génériques et celles applicables aux procédés illustratifs choisis.

Les dates importantes de l'échange d'informations ont été l'«atelier de Paris» de 1997, la réunion de mise en route du groupe de travail technique en avril 1999 et la seconde réunion du groupe de travail technique en mai 2001. La rédaction du BREF a pris plus de temps que prévu en raison de retards dans la collecte des données et dans la préparation des contributions. Un premier projet de rédaction a été publié en juillet 2000 et a donné lieu à près de 800 commentaires, tous transmis par courrier électronique. Ce mode de transmission a facilité grandement le traitement des commentaires et, une fois ceux-ci annotés avec les décisions du Bureau européen de la PRIP, a permis de disposer d'un document de synthèse indiquant de façon transparente pourquoi et comment les commentaires ont été intégrés. Un second projet du BREF est paru en décembre 2000 et a suscité 700 observations.

Les discussions les plus importantes ont porté sur les MTD génériques pour les polluants atmosphériques et aquatiques. Il fallait en effet se mettre d'accord sur des approches qui soient suffisamment souples pour couvrir tous les procédés du secteur COGV, et malgré tout suffisamment cernées pour permettre une rédaction utile. Le manque de données sur les émissions et les coûts, et la préparation en parallèle des BREFS horizontaux (notamment celui sur la gestion et le traitement des eaux/gaz résiduels dans l'industrie chimique) ont freiné l'avancement du travail.

Plus de 150 documents techniques ont été soumis dans le cadre de l'échange d'informations, et il a eu en général une bonne diffusion de l'information dans le secteur industriel COGV. Les chapitres du BREF relatifs aux processus illustratifs doivent beaucoup aux rapports remis par le CEFIC et aux efforts très importants de cette organisation pour coordonner les analyses des procédés européens (souvent faites pour la toute première fois). D'autres contributions significatives ont été reçues, sans ordre d'importance, d'Allemagne, d'Autriche, de Finlande, d'Italie, des Pays-Bas, du Royaume-Uni et de Suède.

Plus de 140 documents de travail ont été diffusés dans l'«espace de travail des membres» du site Web EIPPCB. À la date de la seconde réunion du groupe de travail technique (mai 2001), on comptait plus de mille accès à ces documents, ce qui prouve combien le groupe de travail a été actif et a su faire bon usage du forum électronique offert par cet espace.

Les procédés mis en œuvre dans le secteur COGV sont des procédés bien établis et la partie «techniques émergentes» (**chapitre 15**) ne fait pas état de nouveautés technologiques imminentes. La révision du BREF ne semble pas une nécessité pressante, mais cela devra être examiné à la lumière de l'utilisation du BREF (notamment pour ce qui est du chapitre sur les MTD génériques). Certains thèmes de réflexion sont recommandés pour les futurs échanges d'informations:

- Procédés illustratifs – une attention prioritaire doit être apportée aux procédés de production d'éthyl-2 hexanol, de phénol, d'acide adipique et des principaux produits COGV tels que l'éthylbenzène, le styrène et l'oxyde de propylène. Il est également recommandé de revoir la partie consacrée au procédé de fabrication du TDI et de réfléchir à une méthodologie de sélection pour les procédés illustratifs.
- Interface avec les autres BREF – rechercher dans le BREF COGV les lacunes et les chevauchements, une fois parue la série complète des BREF
- Évaluation de la toxicité globale de l'effluent – peut être d'un intérêt particulier pour les eaux résiduelles des fabrications COGV.
- Données sur les émissions/consommations – réunir davantage de données quantitatives et définir des méthodologies d'évaluation comparative («benchmarking») en matière d'environnement.
- Données sur les coûts – recueillir davantage de données et aider à élaborer une méthode standard de conversion des coûts.
- Autres polluants, aspects divers – fournir davantage d'informations sur les vibrations, les niveaux sonores, le démantèlement des installations en fin de vie et la prévention des accidents.
- Stratégie en matière de risques chimiques – voir comment le BREF s'articule avec la stratégie de réduction des risques chimiques de l'UE.

- Dossiers séparés pour les procédés illustratifs – voir s'il est préférable d'éclater le BREF en un document générique central et plusieurs dossiers détaillés pour les procédés illustratifs.
- Système de classement pour les polluants atmosphériques – la DG Environnement est invitée à réfléchir à la nécessité d'un système européen standardisé de classement des polluants de l'air.
- Question de la «valeur plus générale» des procédés illustratifs – réfléchir à la possibilité d'étoffer les «aperçus» sommaires pour que ceux-ci donnent des informations plus complètes sur les procédés autres que les procédés illustratifs..
- Biotechnologies – ce domaine justifie un effort plus approfondi de recherche et de développement.
- Valeurs seuils des débits de fuite pour la correction des pertes fugitives – faire la synthèse des avis différents du CEFIC et des Pays-Bas en vue de définir une approche commune.

La CE met sur pied et soutient, à travers ses programmes de RDT, un ensemble de projets consacrés aux technologies propres, aux technologies émergentes de traitement des effluents et de recyclage et aux stratégies de gestion. Potentiellement, ces projets pourraient contribuer utilement aux révisions futures du BREF. Le lecteur est donc invité à informer le l'EIPPCB de tout résultat de la recherche qui serait significatif pour la portée du présent document (voir également la préface de ce dernier)

PREFACE

1. Statut du présent document

Sauf mention contraire, les références à « la directive » dans le présent document concernent la directive du Conseil 96/61/CE sur la prévention et la réduction intégrées de la pollution. Comme la directive s'applique sans préjudice aux dispositions de la Communauté sur la santé et la sécurité sur le lieu de travail, il en est de même pour ce document.

Le présent document fait partie intégrante d'une série présentant les résultats d'un échange d'informations qui a eu lieu entre des Membres de l'Union européenne et les industries concernées par les meilleures techniques disponibles (MTD), le contrôle associé et les développements. Il est publié par la Commission européenne dans le respect de l'Article 16(2) de la Directive, et doit par conséquent être pris en compte conformément à l'Annexe IV de la Directive lors de la définition des « meilleures techniques disponibles ».

2. Obligations juridiques applicables de la Directive IPPC et définition des MTD

Pour aider le lecteur à comprendre le contexte juridique dans lequel le présent document a été élaboré, certaines des dispositions les plus applicables de la Directive IPPC, notamment la définition du terme « meilleures techniques disponibles », sont décrites dans cette préface. Inévitablement, cette description est incomplète et elle est fournie uniquement à des fins d'information. Elle ne possède aucune valeur juridique et ne modifie ni ne porte en aucun cas préjudice aux dispositions actuelles de la Directive.

L'objectif de la Directive consiste à mettre en oeuvre la prévention et la réduction intégrées de la pollution provenant des activités répertoriées dans son Annexe I, entraînant un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble. Le fondement légal de la Directive se rapporte à la protection de l'environnement. Sa mise en oeuvre doit également prendre en compte les autres objectifs de la Communauté telle que la compétitivité des industries de la Communauté contribuant ainsi à un développement durable.

La Directive prévoit plus particulièrement un système d'autorisation pour certaines catégories d'installations industrielles, nécessitant que les exploitants et les législateurs aient une vue d'ensemble intégrée sur le potentiel de pollution et de consommation de l'installation. L'objectif global de cette approche intégrée doit être l'amélioration de la gestion et du contrôle des processus industriels afin de garantir un niveau de protection supérieur pour l'environnement dans son ensemble. Le principe général fournit dans l'Article 3 est essentiel à cette approche. Il indique que les exploitants doivent prendre toutes les mesures préventives appropriées contre la pollution, en particulier par le biais de l'application des meilleures techniques disponibles qui leur permettront d'améliorer leurs performances environnementales.

Le terme « meilleures techniques disponibles » est défini dans l'Article 2(11) de la Directive comme « le stade de développement le plus efficace et avancé des activités et de leurs modes d'exploitation, démontrant l'aptitude pratique de techniques particulières à constituer, en principe, la base des valeurs limites d'émission visant à éviter et, lorsque cela s'avère impossible, à réduire de manière générale les émissions et l'impact sur l'environnement dans son ensemble. » L'Article 2(11) approfondit cette définition comme suit :

* « techniques », on entend aussi bien les techniques employées que la manière dont l'installation est conçue, construite, entretenue, exploitée et mise à l'arrêt,

* « disponibles », on entend les techniques mises au point sur une échelle permettant de les appliquer dans le contexte du secteur industriel concerné, dans des conditions économiquement et techniquement viables, en prenant en considération les coûts et les avantages, que ces techniques soient utilisées ou produites ou non sur le territoire de l'État membre intéressé, pour autant que l'exploitant concerné puisse y avoir accès dans des conditions raisonnables,

* « meilleures », on entend les techniques les plus efficaces pour atteindre un niveau général élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

En outre, l'Annexe IV de la directive contient une liste des « Considérations à prendre en compte en général ou dans un cas particulier lors de la détermination des meilleures techniques disponibles [...] compte tenu des coûts et des avantages pouvant résulter d'une action et des principes de précaution et de

prévention ». Ces considérations comprennent les informations publiées par la Commission dans le respect de l'Article 16(2).

Il est nécessaire que les autorités compétentes responsables de la délivrance d'autorisations prennent en compte les principes généraux présentés dans l'Article 3 lors de la définition des conditions d'autorisation. Ces conditions doivent inclure les valeurs limites d'émission, complétées ou remplacées le cas échéant par des paramètres ou des mesures techniques équivalents. Conformément à l'Article 9(4) de la Directive, ces valeurs limites d'émission, paramètres et mesures techniques équivalents doivent, sans préjudice de la conformité aux normes de qualité environnementale, se fonder sur les meilleures techniques disponibles, sans prescrire l'utilisation d'une technique ou d'une technologie spécifique et en prenant en considération les caractéristiques techniques de l'installation, son implantation géographique et les conditions locales de l'environnement. Dans tous les cas, les conditions de l'autorisation doivent comprendre les dispositions sur la minimisation de la pollution à longue distance ou transfrontalière et doivent garantir un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

En vertu de l'Article 11 de la Directive, les États membres ont l'obligation de s'assurer que les autorités compétentes suivent ou sont informées de l'évolution des meilleures techniques disponibles.

3. Objectif du présent document

L'Article 16(2) de la directive stipule que la Commission doit organiser « l'échange d'informations entre les États membres et les industries intéressées au sujet des meilleures techniques disponibles, des prescriptions de contrôle y afférentes et de leur évolution », et doit publier les résultats de cet échange.

L'objectif de l'échange d'informations est fourni au « considérant » 25 de la directive, qui mentionne que « les progrès et les échanges d'informations au niveau communautaire en ce qui concerne les meilleures techniques disponibles permettront de réduire les déséquilibres au plan technologique dans la Communauté, favoriseront la diffusion au plan mondial des valeurs limites et des techniques utilisées dans la Communauté et aideront les États membres dans la mise en œuvre efficace de la présente directive. »

La Commission (DG Environnement) a mis en place un forum d'échange d'information (FEI) pour épauler le travail conformément à l'Article 16(2), et plusieurs groupes de travail techniques ont été créés sous l'égide du FEI. Le FEI et les groupes de travail techniques comprennent une représentation des États membres et de l'industrie, conformément à l'Article 16(2).

Cette série de documents vise à refléter avec précision l'échange d'informations qui s'est produit en vertu de l'Article 16(2), mais aussi à fournir des informations de référence à l'autorité délivrant les autorisations qui les prendra en considération lors de la définition des conditions d'autorisation. En fournissant des informations applicables sur les meilleures techniques disponibles, ces documents doivent agir comme des outils essentiels dans l'obtention de performances environnementales.

4. Sources d'information

Le présent document représente une synthèse des informations recueillies à partir de plusieurs sources, notamment l'expertise des groupes créés pour assister la Commission dans son travail, et vérifiées par les services de la Commission. Que toutes les contributions soient vivement remerciées.

5. Comment comprendre et utiliser ce document

Les informations fournies dans le présent document sont destinées à être utilisées comme une contribution à la détermination des MTD dans des cas spécifiques. Lors de la détermination des MTD et de la définition des conditions d'autorisation basées sur les MTD, il convient de toujours prendre en compte l'objectif global qui vise à atteindre un niveau de protection supérieur pour l'environnement dans son ensemble.

Le type d'information qui est fourni dans chaque section du document est décrit ici.

Le Chapitre 1 fournit des informations générales sur le contexte de l'économie et la logistique du secteur des composés organiques à grand volume de production (COGV) afin de mettre les chapitres suivants en perspective.

Le Chapitre 2 étudie les activités courantes (par exemple les procédés et les opérations des unités) que l'on peut trouver dans de nombreux procédés de production de COGV.

Le Chapitre 3 fournit de brèves descriptions des procédés de production concernant les produits majeurs de COGV et étudie toute technique spéciale utilisée pour ses aboutissements environnementaux.

Le Chapitre 4 souligne les origines génériques des émissions dans l'air, l'eau ainsi que de déchets et leur composition possible.

Le Chapitre 5 décrit, de façon générique, la réduction d'émissions et autres techniques considérées comme les plus pertinentes pour déterminer les MTD et les conditions de délivrance d'autorisation basées sur les MTD. Ces informations incluent quelques niveaux d'émissions pouvant être atteints, quelques notions de coûts, les problèmes de déplacement des impacts et la mesure dans laquelle la technique est applicable à l'éventail d'installations exigeant des autorisations IPPC.

Le Chapitre 6 présente les techniques et les niveaux d'émission/ consommation qui sont considérés comme MTD génériques pour le secteur des COGV dans son ensemble.

Les Chapitres 7 à 13 prennent en considération, en détail, « les procédés illustratifs » qui ont été choisis pour éclairer l'application des MTD dans le secteur des COGV.

Le Chapitre 6 et les sections MTD des Chapitres 7 à 13 présentent les techniques, les niveaux d'émission et les niveaux de consommation considérés comme compatibles avec les MTD de manière globale. Le but est de fournir des indications générales concernant les niveaux d'émission et de consommation qui peuvent être considérés comme un point de référence approprié pour aider à la définition des conditions d'autorisations basées sur les MTD ou pour la mise en place des règles obligatoires générales sous l'Article 9(8). Il faut souligner, cependant, que ce document ne suggère pas de valeurs limites d'émission. Le choix de conditions d'autorisation appropriées impliquera la prise en compte de facteurs spécifiques au site et locaux, tels que les caractéristiques techniques de l'installation en question, son emplacement géographique et les conditions environnementales locales. Dans le cas d'installations préexistantes, la viabilité économique et technique de leur remise à niveau doit également être prise en compte. Même le simple objectif d'assurer un niveau de protection supérieur pour l'environnement dans son ensemble impliquera souvent des prises de décision concertées entre les divers types d'impacts environnementaux, et ces décisions seront souvent influencées par des considérations d'ordre local.

Bien que tentative soit faite de traiter certaines de ces problématiques, il n'est pas possible de les prendre en compte intégralement dans ce document. Les techniques et niveaux présentés dans le Chapitre 6 et les sections MTD des Chapitres 7 à 13 ne seront ainsi pas forcément appropriés à toutes les installations. D'un autre côté, l'obligation d'assurer un niveau de protection supérieur vis-à-vis de l'environnement, incluant la minimisation de la pollution longue distance ou transfrontalière, implique que les conditions d'autorisation ne peuvent pas être basées sur des considérations purement d'ordre local. Il est ainsi de la plus haute importance que les informations contenues dans ce document soient totalement prises en compte par les autorités délivrant les autorisations.

Dans la mesure où les meilleures techniques disponibles changent avec le temps, ce document sera réexaminé et mis à jour de façon adaptée. Commentaires et suggestions doivent être adressés au Bureau européen IPPC à l'Institut des Études Technologiques Prospectives à l'adresse suivante :

Edificio Expo, C/ Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Séville, Espagne
Téléphone: +34 95 4488 284 Fax: +34 95 4488 426
e-mail: epiccb@jrc.es Internet: <http://eippcb.jrc.es>

Document de référence concernant les meilleures techniques disponibles dans l'industrie des composés organiques à grand volume de production

PREFACE.....	XXIII
PORTEE ET ORGANISATION DU DOCUMENT.....	XXIII
1 GENERALITES.....	1
2 PROCÉDÉ DE PRODUCTION GÉNÉRIQUE DE COGV	6
2.1 Procédés unitaires	7
2.1.1 Oxydation.....	8
2.1.2 Halogénéation.....	9
2.1.3 Hydrogénation	10
2.1.4 Estérification.....	11
2.1.5 Alkylation	11
2.1.6 Sulfonation.....	12
2.1.7 Déshydrogénation.....	12
2.1.8 Hydrolyse	13
2.1.9 Reformage.....	13
2.1.10 Carbonylation	14
2.1.11 Oxyacétylation.....	14
2.1.12 Nitration	14
2.1.13 Séchage	14
2.1.14 Ammoniolyse.....	15
2.1.15 Condensation	15
2.1.16 Désalkylation	15
2.1.17 Ammoxydation	16
2.2 Opérations unitaires.....	16
2.2.1 Absorption.....	17
2.2.2 Distillation.....	18
2.2.3 Extraction.....	19
2.2.4 Séparation des solides	19
2.2.5 Adsorption.....	20
2.2.6 Condensation	20
2.3 Équipements et infrastructures des procédés	21
2.3.1 Réacteurs.....	21
2.3.2 Réduction des émissions	22
2.3.3 Approvisionnement énergétique.....	23
2.3.4 Refroidissement	23
2.3.5 Réfrigération	24
2.3.6 Stockage et manipulation	24
2.3.7 Régulation de la pression	24
2.3.8 Vide	Erreur ! Signet non défini.
2.3.9 Pompes, compresseurs et ventilateurs.....	25
2.3.10 Tuyaux.....	26
2.3.11 Soupapes	26
2.3.12 Fluides fonctionnels	27
2.4 Systèmes de gestion.....	27
3 PROCÉDURES ET TECHNIQUES GÉNÉRALES APPLIQUÉES	28
3.1 Produits chimiques avec description de procédé	29
3.2 Oléfines inférieures.....	30
3.3 Hydrocarbures aromatiques	32
3.4 Composés oxygénés	34
3.4.1 Alcools	36
3.4.2 Aldéhydes	42
3.4.3 Cétones.....	43
3.4.4 Acides carboxyliques	43
3.4.4 Esters	48

3.4.6	Acétates	48
3.4.7	Éthers.....	49
3.4.8	Époxydes.....	50
3.4.9	Anhydrides.....	51
3.5	Composés nitrogénés.....	54
3.5.1	Amines	54
3.5.1.1	Amines aliphatiques	54
3.5.1.2	Amines aromatiques.....	55
3.5.2	Amides	56
3.5.3	Composés azotés / nitrés / au nitrate.....	57
3.5.4	Nitriles.....	58
3.5.5	Cyanates / isocyanates.....	58
3.5.6	Autre.....	59
3.6	Composés halogénés.....	62
3.7	Composés sulfurés.....	65
3.7.1	Questions générales relatives à la production de composés de soufre.....	67
3.8	Composés phosphorés	69
3.9	Composés organométalliques	69
4	EMISSIONS GENERIQUES.....	72
4.1	Polluants atmosphériques	72
4.1.1	Sources d'émission.....	73
4.1.2	Types de polluants.....	74
4.1.2.1	Composés Organiques Volatiles (COV).....	74
4.1.2.2	Particules.....	75
4.1.2.3	Gaz de combustion	75
4.1.2.4	Gaz acides.....	75
4.1.2.5	Dioxines	75
4.2	Polluants des eaux.....	76
4.2.1	Sources d'émission.....	76
4.2.2	Types de polluants.....	77
4.3	Déchets	77
4.3.1	Sources d'émission.....	77
4.3.2	Types de polluants.....	78
4.4	Facteurs influençant la consommation et les émissions.....	78
4.4.1	Définition des limites de l'unité de production et degré d'intégration	78
4.4.2	Base sur laquelle les émissions sont déterminées	79
4.4.3	Technique de mesures	79
4.4.4	Définition des déchets	79
4.4.5	Localisation des unités de production	79
5	TECHNIQUES GENERIQUES A PRENDRE EN CONSIDERATION LORS DE LA DETERMINATION DES MTD.....	81
5.1	Systèmes de gestion.....	81
5.1.1	Engagement de gestion	82
5.1.2	Organisation et responsabilité.....	82
5.1.3	Formation.....	83
5.1.4	Conception et développement de procédé	83
5.1.5	Planification industrielle et logistique.....	85
5.1.6	Contrôle de procédé	85
5.1.7	Entretien	86
5.1.8	Contrôle.....	86
5.1.9	Audit.....	87
5.1.10	Connaissance des coûts et financement	87
5.2	Prévention de la pollution	88
5.2.1	Réduction à la source	89
5.2.1.1	Changements de produit	90
5.2.1.2	Changement des substances d'alimentation	91
5.2.1.3	Changements de technologie	91
5.2.1.4	Bonnes pratiques de fabrication	92
5.2.2	Recyclage.....	93
5.2.3	Initiatives de minimisation des déchets	93
5.2.4	Exemples de mesures intégrées au procédé.....	94

5.3	Contrôle des polluants atmosphériques	101
5.3.1	Les composés organiques volatiles (COV).....	102
5.3.1.1	Purges de procédé.....	103
5.3.1.2	Stockage, manipulation et transfert.....	107
5.3.1.3	Emissions Fugaces	109
5.3.1.4	Purges intermittentes	116
5.3.2	Gaz de combustion	116
5.3.3	Particules.....	118
5.3.4	Résultats des techniques de contrôle des polluants atmosphériques.....	118
5.3.5	Contrôle des émissions atmosphériques	119
5.4	Contrôle des polluants de l'eau	120
5.4.1	Techniques générales de prévention	120
5.4.2	Techniques de réduction	122
5.4.3	Contrôle des émissions dans l'eau.....	124
5.5	Déchets	126
5.5.1	Prévention des déchets	126
5.5.2	Réduction des déchets	126
5.6	Chaleur	127
5.7	Vibration.....	127
5.8	Bruit.....	128
5.9	Outils pour l'évaluation des techniques	130
5.10	Application des techniques à des installations existantes	131
6	MTD (MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES) GENERIQUES.....	134
6.1	INTRODUCTION	134
6.2	Systèmes de gestion.....	135
6.3	Prévention et minimisation de la pollution.	136
6.4	Réduction des polluants atmosphériques	139
6.5	Réduction des polluants de l'eau.....	144
6.6	Réduction des déchets et résidus.....	145
7	PROCEDE ILLUSTRATIF : LES OLÉFINES INFERIEURES	146
7.1	Informations générales	146
7.1.1	Capacité de production.....	148
7.1.2	Charges d'alimentation.....	148
7.1.3	Facteurs économiques	149
7.2	Procédés et techniques utilisés	154
7.2.1	Craquage catalytique	154
7.2.2	Vapocraquage	155
7.2.2.1	Pyrolyse.....	155
7.2.2.2	Fractionnement primaire et compression.....	156
7.2.2.3	Fractionnement du produit.....	158
7.2.3	Commentaires sur les charges d'alimentation.....	158
7.2.3.1	Gaz	160
7.2.3.2	Naphta.....	160
7.2.3.3	Gasoil	161
7.2.4	Autres facteurs influant les rendements	162
7.2.5	Séparation du butadiène	163
7.2.6	Déshydrogénation catalytique du propane en propylène.....	164
7.2.7	Produits chimiques et utilités auxiliaires	164
7.3	Niveaux de consommation et d'émissions.....	165
7.3.1	Facteurs influant sur la consommation et les émissions	165
7.3.1.1	Définition des limites de l'unité de production et degré d'intégration	165
7.3.1.2	Questions relatives aux charges d'alimentation	166
7.3.1.3	Niveau de capacité opérationnelle.....	167
7.3.1.4	Vieillessement des usines	167
7.3.2	Émissions dans l'air	168
7.3.2.1	Zone des fours (marche en régime constant).....	168
7.3.2.2	Zone des fours (opérations de décokage)	169
7.3.2.3	Torchage	169
7.3.2.4	COV des points sources.....	170
7.3.2.5	Emissions fugitives	171
7.3.3	Émissions dans l'eau	171

7.3.3.1	Eau de procédé	172
7.3.3.2	Soude caustique usée	172
7.3.3.3	Flux d'effluent aqueux total	172
7.3.4	Déchets solides	174
7.3.5	Consommation d'énergie	174
7.3.5.1	Consommation globale d'énergie.....	175
7.3.5.2	Émissions de dioxyde de carbone	176
7.3.5.3	Age de l'usine.....	176
7.3.5.4	Taille de l'usine	177
7.3.6	Exemple d'usines.....	177
7.3.6.1	Les Pays-Bas.....	178
7.3.6.4	Allemagne.....	178
7.3.6.3	Suède	179
7.3.6.4	Banque mondiale	180
7.4	Techniques à prendre en considération pour déterminer les MTD.....	180
7.4.1	Procédés alternatifs.....	180
7.4.2	Emissions dans l'air	181
7.4.2.1	Fours à gaz et surchauffeurs de vapeur	181
7.4.2.2	Gaz de purge de décokage	184
7.4.2.3	Torchage	185
7.4.2.4	Emissions au point source	187
7.4.2.5	Emissions fugitives	187
7.4.2.6	Élimination des gaz sulfureux	187
7.4.2.7	Coûts	188
7.4.3	Emissions dans l'eau	189
7.4.3.1	Eau de procédé	189
7.4.3.1	Flux de soude caustique usée.....	189
7.4.3.3	Lavage aux amines.....	190
7.4.3.2	Anthracéniques (huiles)	190
7.4.3.5	Autres effluents	190
7.4.4	Déchets solides	191
7.4.5	Énergie	191
7.4.6	Limitation du bruit, contrôle et compte-rendu sur les conditions atmosphériques	192
7.5	Meilleures techniques disponibles	192
7.5.1	Sélection du procédé	192
7.5.2	Conception de l'usine.....	193
7.5.3	Gestion du processus industriel et exploitation	193
7.5.4	Emission dans l'air	194
7.5.4.1	Fours de craquage.....	194
7.5.4.2	Gaz de purge du tambour de décokage	195
7.5.4.3	Torchage	195
7.5.4.4	Sources ponctuelles	195
7.5.4.5	Gaz sulfureux.....	195
7.5.4.6	Emissions fugitives	196
7.5.5	Emissions dans l'eau	196
7.5.5.1	Eau de procédé	196
7.5.5.2	Soude caustique usée	196
7.5.5.3	Traitement final	196
7.5.6	Produits dérivés et déchets.....	197
7.6	Techniques en voie de développement.....	197
7.6.1	Développements avec des charges d'alimentation conventionnelles	197
7.6.2	Développements en présence de nouvelles charges d'alimentation	199
8	PROCÉDÉ EXEMPLAIRE : HYDROCARBURES AROMATIQUES	200
8.1	Informations générales	200
8.1.1	Benzène	200
8.1.2	Toluène.....	200
8.1.3	Xylènes.....	201
8.1.4	Cyclohexane.....	201
8.1.5	Capacité de production.....	201
8.1.6	Facteurs économiques	203
8.2	Procédés et techniques appliqués.....	205
8.2.1	Benzène à partir d'essence de pyrolyse	209

8.2.2	Benzène et toluène issus du reformat ou de l'essence de pyrolyse.....	209
8.2.3	Benzène et para-xylène à partir du reformat.....	210
8.2.4	Cyclohexane.....	211
8.2.5	Substances chimiques auxiliaires	211
8.2.6	Unités intégrées de protection de l'environnement	212
8.3	Niveaux de consommation et d'élimination	212
8.3.1	Facteurs influençant la consommation et les émissions.....	212
8.3.2	Consommation d'énergie et de matière première.....	213
8.3.3	Émissions dans l'air	214
	Polluant.....	215
8.3.4	Émissions dans l'eau	215
8.3.5	Déchets.....	216
8.4	Techniques de prise en compte dans la détermination des meilleures techniques existantes (MTE)	217
8.4.1	Émissions dans l'air	217
8.4.1.1	Émissions de combustion.....	217
8.4.1.2	Émissions de COV à partir de sources ponctuelles.....	218
8.4.1.3	Fuites d'émissions de COV	218
8.4.2	Émissions dans l'eau	219
8.4.3	Déchets solides	220
8.4.4	Techniques spécifiques	220
8.4.4.1	Usines d'essence de pyrolyse	220
8.4.4.2	Hydrodésalkylation du toluène (HDA)	221
8.4.4.3	Usines de reformat	222
8.4.4.4	Usines de cyclohexane	222
8.5	Meilleures techniques disponibles	223
8.5.1	Sélection du procédé	223
8.5.2	Émissions dans l'air	223
8.5.3	Émissions dans l'eau	224
8.5.4	Déchets.....	224
8.6	Techniques émergentes	224
9	PROCESSUS D'ILLUSTRATION : OXYDE D'ÉTHYLÈNE & ETHYLENE GLYCOL	225
9.1	Informations générales	225
9.1.1	Capacité de production.....	226
9.1.2	Facteurs économiques	226
9.2	Processus et techniques utilisés	228
9.2.1	Chimie des processus	228
9.2.2	Séquence de production	229
9.2.2.1	Réaction de l'oxyde d'éthylène, récupération de l'oxyde d'éthylène et extraction du dioxyde de carbone	230
9.2.2.2	Extraction des gaz non condensables et purification de l'oxyde d'éthylène.....	231
9.2.2.3	Réaction et déshydratation des glycols	232
9.2.2.4	Purification des glycols.....	232
9.2.3	Matériels et produits chimiques associés	232
9.2.4	Autres itinéraires de production	233
9.2.4.1	Oxyde d'éthylène	233
9.2.4.2	Glycols d'éthylène.....	233
9.3	Niveaux de consommation et d'émission.....	234
9.3.1	Consommation de matière première et d'énergie.....	234
9.3.1.1	Influence de la sélectivité du catalyseur	234
9.3.1.2	Consommation de matières premières	236
9.3.1.3	Consommation d'énergie	236
9.3.4	Émissions dans l'air	236
9.3.2.1	Dégazage provenant de l'unité d'extraction du dioxyde de carbone	237
9.3.2.2	Dégazage des gaz inertes	237
9.3.2.3	Composés Organiques Volatils provenant des tours de refroidissement.....	237
9.3.2.4	Effluent gazeux de l'épurateur	238
9.3.2.5	Réservoirs de stockage.....	238
9.3.2.6	Émissions fugaces/non canalisées.....	238
9.3.5	Émissions dans l'eau	238
9.3.4	Sous-produits et déchets.....	239
9.3.5	Installations types	239

9.4	Techniques à prendre en compte pour déterminer les MTD.....	241
9.4.1	Principes de conception du processus.....	241
9.4.1.1	Processus de production à l'éthylène glycol.....	241
9.4.1.2	Processus de production à l'éthylène glycol.....	241
9.4.1.3	Installations de stockage	241
9.4.1.4	Installations de chargement d'oxyde d'éthylène	241
9.4.2	Consommation de matières premières	242
9.4.3	Consommation des services publics.....	242
9.4.4	Émissions dans l'air	243
9.4.4.1	Dégazage du dioxyde de carbone.....	243
9.4.4.2	Dégazage des gaz inertes	243
9.4.4.3	COV provenant des tours de refroidissement.....	244
9.4.4.4	COV provenant de l'épuration de l'oxyde d'éthylène des gaz relargués	244
9.4.4.5	Émissions fugaces	245
9.4.4.6	Stockage.....	245
9.4.5	Émissions dans l'eau	246
9.4.5.1	Effluent liquide provenant de la section de récupération de l'oxyde d'éthylène	246
9.4.5.2	Drainage d'eau.....	246
9.4.6	Déchets	246
9.4.6.1	Catalyseur usé.....	246
9.4.6.2	Résidus liquides du glycol lourd	246
9.4.6.3	Résidu liquide provenant de la section de récupération de l'oxyde d'éthylène	247
9.5	Meilleures techniques disponibles	247
9.5.1	Sélection du processus	247
9.5.2	Consommation de matière première et d'énergie.....	247
9.5.3	Conception de l'installation	248
9.5.4	Émissions dans l'air	248
9.5.5	Émissions dans l'eau	249
9.5.6	Sous-produits et déchets.....	249
9.6	Technologies en cours de développement.....	250
10	PROCÉDÉ EXEMPLAIRE : FORMALDÉHYDE	251
10.1	Informations générales	251
10.2	Procédés et techniques appliqués.....	252
10.2.1	Procédé à l'argent (avec conversion totale de méthanol)	253
10.2.1.1	Vaporisation de méthanol.....	253
10.2.1.2	Conversion catalytique du méthanol.....	253
10.2.1.3	Absorption du formaldéhyde.....	254
10.2.1.4	Contrôle d'émission	254
10.2.1	Procédé à l'argent (avec conversion partielle de méthanol)	254
10.2.3	Procédé à l'oxyde	255
10.2.3.1	Vaporisation de méthanol.....	255
10.2.3.2	Conversion catalytique du méthanol en formaldéhyde	255
10.2.3.3	Absorption de formaldéhyde	256
10.2.3.4	Incinération catalytique des émissions	256
10.3	Niveaux de consommation et d'élimination	257
10.3.1	Matières premières et énergie.....	257
10.3.2	Émissions dans l'air	257
10.3.3	Émissions dans l'eau	261
10.3.4	Déchets.....	262
10.4	Techniques de prise en compte dans la détermination des meilleures techniques disponibles (MTD).....	263
10.4.1	Méthode	263
10.4.2	Conception des équipements	263
10.4.3	Consommation de matières premières	264
10.4.4	Consommation des commodités.....	264
10.4.5	Émissions dans l'air	265
10.4.5.1	Gaz évacués de réaction.....	265
10.4.5.2	Stockage en réservoirs	265
10.4.5.3	Émissions fugaces	266
10.4.5.4	Autres voies d'évacuation	266
10.4.5.5	Coûts	267
10.4.6	Émissions dans l'eau	267

10.4.7	Produits dérivés et déchets.....	268
10.4.7.1	Catalyseur de déchets.....	268
10.4.7.2	Produit dérivé solide de paraformaldéhyde.....	268
10.5	Meilleures techniques disponibles.....	268
10.5.1	Sélection du procédé.....	268
10.5.2	Consommation d'énergie et de matière première.....	269
10.5.3	Émissions dans l'air.....	269
10.5.4	Émissions dans l'eau.....	270
10.5.5	Produits dérivés et déchets.....	270
10.6	Techniques émergentes.....	270
11	PROCÉDÉ EXEMPLAIRE : ACRYLONITRILE.....	271
11.1	Généralités.....	271
11.2	Procédés et techniques appliqués.....	273
11.2.1	Matières premières.....	274
11.2.2	Réaction.....	274
11.2.3	Système de refroidissement.....	275
11.2.4	Unité de sulfate d'ammonium.....	275
11.2.5	Section de récupération.....	276
11.2.6	Purification.....	276
11.2.7	Substances chimiques auxiliaires.....	276
11.2.8	Aspects énergétiques.....	277
11.3	Niveaux de consommation et d'émissions.....	277
11.3.1	Consommation de matières premières et d'énergie.....	277
11.3.1.1	Facteurs ayant une influence.....	277
11.3.1.2	Consommation des matières premières.....	278
11.3.1.3	Consommation d'énergie.....	279
11.3.2	Courants gazeux.....	279
11.3.2.1	Ventilation de l'absorbeur.....	279
11.3.2.2	Évacuations diverses.....	280
11.3.3	Courants aqueux.....	281
11.3.3.1	Unité de refroidissement.....	281
11.3.3.2	Résidus de l'épouseur.....	281
11.3.3.3	Flux discontinu d'eaux usées.....	282
11.3.4	Co-produits et déchets.....	282
11.3.5	Exemple d'usines.....	283
11.4	Techniques à prendre en considération pour déterminer les MTD.....	284
11.4.1	Conception du procédé.....	284
11.4.1.1	Méthode.....	284
11.4.1.2	Récupération des co-produits.....	284
11.4.1.3	Équipements de stockage et de chargement.....	284
11.4.1.4	Consommation de matières premières.....	285
11.4.1.5	Consommation des utilités.....	285
11.4.2	Émissions dans l'air.....	286
11.4.2.1	Effluents gazeux des événements de l'absorbeur.....	286
11.4.2.2	Incinération des résidus.....	287
11.4.2.3	Réservoirs de stockage.....	287
11.4.2.4	Flux divers des événements.....	287
11.4.2.5	Émissions fugaces.....	288
11.4.3	Émissions dans l'eau.....	288
11.4.4	Déchets solides.....	289
11.4.5	Résidus liquides.....	289
11.5	Meilleures techniques disponibles.....	290
11.5.1	Choix du procédé.....	290
11.5.2	Conception de l'usine.....	290
11.5.3	Émissions dans l'air.....	291
11.5.4	Émissions dans l'eau.....	291
11.5.5	Produits dérivés et déchets.....	292
11.6	Techniques émergentes.....	293
12	PROCÉDÉ EXEMPLAIRE : DICHLORÉTHANE / CHLORURE DE VINYLE MONOMÈRE.....	294
12.1	Généralités.....	294

12.2	Procédés et techniques appliqués.....	296
12.2.1	Matières premières.....	297
12.2.2	Chloration directe.....	297
12.2.3	Oxychloration.....	298
12.2.4	Purification du DCE.....	299
12.2.5	Craquage du DCE.....	299
12.2.6	Purification du CVM.....	300
12.2.7	Stockage et chargement / déchargement.....	300
12.2.8	Unités intégrées de protection de l'environnement.....	301
12.2.9	Substances auxiliaires et fonctions.....	301
12.2.10	Énergie.....	301
12.3	Niveaux de consommation et d'émission.....	302
12.3.1	Matières premières et énergie.....	302
12.3.2	Émissions dans l'air.....	303
12.3.3	Émissions dans l'eau.....	306
12.3.4	Résidus liquides.....	308
12.3.5	Déchets solides.....	308
12.4	Techniques à prendre en considération pour déterminer les MTD.....	309
12.4.1	Conception du procédé.....	309
12.4.1.1	Chloration directe.....	309
12.4.1.2	Oxychloration.....	309
12.4.1.3	Pyrolyse.....	310
12.4.2	Émissions dans l'air.....	311
12.4.2.1	Prévention.....	311
12.4.2.2	Récupération des matières organiques chlorées.....	312
12.4.2.3	Traitement.....	312
12.4.2.4	Surveillance.....	313
12.4.3	Émissions dans l'eau.....	314
12.4.3.1	Surveillance.....	316
12.4.4	Produits dérivés et déchets.....	316
12.4.5	Coûts de la réduction de la pollution.....	317
12.4.6	Charte ECVM.....	317
12.4.7	OSPAR.....	318
12.5	Meilleures techniques disponibles.....	319
12.5.1	Choix du procédé.....	319
12.5.2	Conception de l'usine.....	319
12.5.3	Traitement des polluants atmosphériques.....	320
12.5.4	Traitement des polluants de l'eau.....	321
12.5.4.1	Prétraitement.....	321
12.5.4.2	Traitement final.....	322
12.5.5	Dérivés (résidus).....	322
12.5.6	Déchets.....	322
12.6	Techniques émergentes.....	323
12.6.1	Procédés de production à base d'éthylène.....	323
12.6.1.1	DCE par chloration directe d'éthylène en phase gazeuse.....	323
12.6.1.2	Production de CVM par craquage catalytique de DCE.....	323
12.6.1.3	Procédé simplifié pour la production de CVM.....	324
12.6.2	Procédés de production à base d'éthane.....	324
12.6.3	Autres développements.....	324
13	PROCÉDÉ EXEMPLAIRE : DIISOCYANATE DE TOLUÈNE.....	325
13.1	Généralités.....	325
13.2	Procédés et techniques appliqués.....	325
13.2.1	Nitration.....	325
13.2.2	Hydrogénation.....	327
13.2.3	Phosgénation.....	328
13.2.4	Variantes et alternatives du procédé de fabrication.....	328
13.3	Niveaux de consommation et d'émission.....	329
13.3.1	Niveaux de consommation.....	329
13.3.2	Émissions dans l'air.....	329
13.3.2.1	Émissions de l'incinération centrale.....	329
13.3.2.2	Émissions de la purification non centrale.....	330
13.3.3	Émissions dans l'eau.....	330

13.3.4	Déchets.....	331
13.4	Techniques à prendre en considération pour déterminer les MTD.....	331
13.4.1	Conception du procédé.....	331
13.4.1.1	Méthode.....	331
13.4.1.2	Équipements de stockage et de chargement.....	331
13.4.1.3	Consommation de matières premières.....	332
13.4.1.4	Consommation des utilités.....	332
13.4.2	Émissions dans l'air.....	333
13.4.2.1	Effluents gazeux de l'absorbeur.....	335
13.4.2.2	Incinération des résidus.....	335
13.4.2.3	Courants divers d'évacuation.....	335
13.4.2.4	Émissions fugaces.....	335
13.4.3	Émissions dans l'eau.....	336
13.4.4	Déchets.....	337
13.4.5	Sécurité des installations.....	337
13.4.5.1	Dinitrotoluène (DNT).....	337
13.4.5.2	Diisocyanate de toluène (TDI).....	337
13.4.5.3	Phosgène.....	338
13.5	Meilleures techniques disponibles.....	338
13.6	Techniques émergentes.....	339
14	REMARQUES DE CONCLUSION.....	340
14.1	Aperçu général sur l'échange d'informations.....	340
14.1.1	Programme de travail.....	340
14.1.2	Sources d'information.....	341
14.2	Recommandations pour l'avenir.....	342
14.2.1	Futurs procédés exemplaires.....	342
14.2.2	Interface avec les autres BREF.....	343
14.2.3	Évaluation globale des effluents.....	343
14.2.4	Données relatives aux émissions et à la consommation.....	343
14.2.5	Données relatives aux coûts.....	344
14.2.6	Autres polluants / problèmes.....	344
14.2.7	Interface avec la stratégie de réduction des risques chimiques.....	344
14.2.8	Des documents distincts pour les procédés exemplaires ?.....	344
14.2.9	Système de classification des polluants atmosphériques.....	345
14.2.10	Une « valeur plus vaste » pour les procédés exemplaires ?.....	345
14.2.11	Biotechnologie.....	345
14.2.12	Seuils pour la réparation des pertes fugaces.....	345
14.2.13	Choix du moment pour la révision du BREF.....	345
15	TECHNIQUES ÉMERGENTES.....	347
15.1	Procédés unitaires.....	347
15.2	Biotechnologie.....	348
15.3	Développement des catalyseurs.....	349
	GLOSSAIRE DES TERMES ET ABREVIATIONS.....	350
	ANNEXE I : LIMITES D'ÉMISSION DE COGV DES ÉTATS MEMBRES.....	352
	A. Le Royaume-Uni.....	352
	B. L'Allemagne.....	354
	C. L'Autriche.....	361
	D. Les Pays-Bas.....	367
	E. La Suède.....	370
	ANNEXE II : FUTURES.....	371
	ANNEXE III : CIRCUITS DE TORCHE.....	374
	ANNEXE IV : INCINÉRATEURS.....	377
	ANNEXE V: STRATÉGIES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES DE L'INDUSTRIE.....	379
	ANNEXE VI : UTILISATION DES CATALYSEURS DANS L'INDUSTRIE.....	382

ANNEXE VII : ACTIVITES EN RELATION AVEC L'ENVIRONNEMENT, LA SANTE ET LA SECURITE AU SEIN D'UNE UNITE DE PRODUCTION	384
---	------------

ANNEXE VIII : SYSTEMES DE CLASSIFICATION DES ETATS MEMBRES POUR LES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES.....	391
--	------------

A. Classification hollandaise pour les émissions atmosphériques	391
B. Catégorisation britannique des composés organiques volatiles	411

Liste des Figures

Figure 1.1 : structure de la chimie organique industrielle	1
Figure 1.2 : Interface entre l'industrie pétrochimique et l'industrie des hydrocarbures	2
Figure 1.3 : Chemins de l'industrie des produits chimiques organiques	3
Figure 1.4 : Cycle de la marge de coût direct dans l'industrie des produits pétrochimiques de base	5
Figure 2.1 : Production schématisée de la chimie organique à grand volume de production	6
Figure 5.1 : Techniques de minimisation des déchets	89
Figure 5.2 : Applicabilité des techniques de réduction aux taux de débit et à la concentration de COV	106
Figure 7.1 : utilisations de l'éthylène	147
Figure 7.2 : fluctuations des prix des charges d'alimentation d'oléfines inférieures et produits	152
Figure 7.3 : courbe des coûts de production de l'éthylène	152
Figure 7.4 : évolution des coûts de production de l'éthylène et du butadiène	153
Figure 7.5 : schéma de principe d'une séquence d'entrée de déméthaniseur	155
Figure 7.5 : bloc-diagramme de circulation type pour une séquence d'entrée de déméthaniseur	157
Figure 7.7 : principaux profils d'un serpent de pyrolyse naphtha type	162
Figure 7.8 : distillation extractive du butadiène avec le NMP	164
Figure 7.9 : tranches d'âge des craqueurs européens	168
Figure 7.10 : consommation d'énergie d'un craqueur [par tonne d'éthylène et produits de grande valeur (GV)]	176
Figure 7.11 : émissions de dioxyde de carbone [par tonne d'éthylène et produits de grande valeur (GV)]	176
Figure 7.12 : consommation d'énergie et âge de l'usine	177
Figure 7.13 : consommation d'énergie et taille de l'usine	177
Figure 8.1 : Usages du benzène	200
Figure 8.2 : Usages du toluène	201
Figure 8.3 : Usages des xylènes	201
Figure 8.4 : (1998 – 1993) Tendances des prix pour le cours au comptant du benzène en Europe	203
Figure 8.5 : Tendances des prix pour le cours au comptant du para-xylène en Europe (1993 – 1998)	204
Figure 8.6 : Production de benzène à partir d'essence de pyrolyse par distillation extractive	209
Figure 8.7 : Production de benzène à partir d'essence de pyrolyse par distillation extractive	210
Figure 8.8 : Production de cyclohexane	211
Figure 9.1 : Dérivés d'oxyde d'éthylène	225
Figure 9.2 : Courbe de marge des coûts d'exploitation de l'oxyde d'éthylène et de l'éthylène glycol	228
Figure 9.3 : Représentation schématisée du processus à l'oxyde d'éthylène/éthylène glycol alimenté à l'oxygène pur	230
Figure 9.4 : Représentation schématisée du processus à l'oxyde d'éthylène/à l'éthylène glycol alimenté à l'air pur	231
Figure 9.5 : Impact de la sélectivité du catalyseur sur la consommation de matières premières	234
Figure 9.6 : Impact de la sélectivité du catalyseur sur la production de dioxyde de carbone	235
Figure 9.7 : Impact de la sélectivité du catalyseur sur la « chaleur de réaction » produite	235
Figure 10.1 : Diagramme relatif au procédé à l'argent	253
Figure 10.2 : Diagramme relatif à la conversion partielle dans le procédé à l'argent	254
Figure 10.3 : Diagramme relatif au procédé à l'oxyde	255
Figure 11.1 : Usages de l'acrylonitrile en Europe	271
Figure 11.2 : Demande et capacité de production en acrylonitrile dans le monde et en Europe, Fibres PCI et matières premières	272
Figure 11.3 : Coûts typiques de production de l'acrylonitrile en 1998	273
Figure 11.4 : Évolution des marges sur charges décaissées pour l'acrylonitrile	273
Figure 11.5 : Procédé BP/SOHIO à l'acrylonitrile	274
Figure 12.1 : Marges relatives aux charges décaissées pour le DCE et le CVM en Europe occidentale	295
Figure 12.2 : Production équilibrée de DCE et de CVM	297
Figure 13.1 : Séquence chimique de la production de TDI	326
Figure 13.2 : Représentation schématisée de la séquence chimique de production de TDI	326
Figure 13.3 : Gaz résiduels et eaux usées provenant d'une fabrique de DNT	327
Figure 13.4 : Gaz résiduels et eaux usées provenant d'une fabrique de TDA	327
Figure 13.5 : Gaz résiduels et eaux usées provenant d'une fabrique de TDI	328
Figure 14.1 : Graphique de Gantt pour le programme de travail du BREF sur les COGV	340

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Les procédés unitaires dans la fabrication de 140 composés organiques	7
Tableau 2.2 : Procédés unitaires utilisés dans la production de produits chimiques organiques	8
Tableau 2.3 : Opérations unitaires utilisées dans la production de 140 composés organiques	16
Tableau 2.4 : Applications d'une sélection de techniques de séparation.....	17
Tableau 3.1 : Oléfines inférieures avec capacités de production européenne dépassant les 100 kt/an.	30
Tableau 3.2 : Quantification des eaux usées issues des procédés oléfines	31
Tableau 3.3 : Techniques de traitement pour eaux usées de procédé oléfines (hors traitement biologique)	31
Tableau 3.4 : Produits aromatiques avec capacités de production européenne dépassant les 100 kt/an.	32
Tableau 3.5 : Quantifications des eaux usées résultant des procédés aromatiques.....	34
Tableau 3.6 : Techniques de traitement non biologique résultant des eaux usées des procédés aromatiques	34
Tableau 3.7 : Substances organiques oxygénées avec capacités européennes de production dépassant les 100 kt/an	35
Tableau 3.8 : Mise en oeuvre des options de réduction de N ₂ O dans les installations européennes d'acide adipique.....	46
Tableau 3.9 : Synthèse des coûts de réduction de N ₂ O dans les installations de production d'acide adipique.....	46
Tableau 3.10 : Quantification des eaux usées résultant des procédés oxygénés	53
Tableau 3.11 : Techniques de traitement non biologique pour eaux usées des procédés oxygénés	53
Tableau 3.12 : Substances organiques nitrogénées avec capacités européennes de production dépassant les 100 kt/an	54
Tableau 3.13 : Quantification des eaux usées résultant des procédés nitrogénés	60
Tableau 3.14 : Techniques de traitement non biologique résultant des eaux usées des procédés nitrogénés	61
Tableau 3.15 : Substances organiques halogénées avec capacités européennes de production dépassant les 100 kt/an	62
Tableau 3.16 : Comparaison entre agents d'halogénéation	63
Tableau 3.17 : Quantifications des eaux usées résultant des procédés halogénés	64
Tableau 3.18 : Techniques de traitement non biologique pour eaux usées des procédés halogénés	65
Tableau 3.19 : Principales unités et émissions dans la production de composés plombiques	70
Tableau 3.20 : Principales étapes dans la production de butyllithium.....	71
Tableau 3.21 : Production de composés organiques de magnésium.....	71
Tableau 5.1 : Avantages de la prévention de la pollution.....	88
Tableau 5.2 : Principes de la Chimie Verte	90
Tableau 5.3 : Exemples pratiques de mesures intégrées au procédé au sein d'installation COGV nouvelles ou existantes.	101
Tableau 5.4 : Exemples de techniques de contrôle visant à traiter les émissions atmosphériques dans l'industrie des COGV	102
Tableau 5.5 : Résumé des forces et faiblesses des techniques de contrôle des COV	105
Tableau 5.6 : Coût de l'incinération ou de l'adsorption d'un COV	106
Tableau 5.7 : Coût de l'incinération ou de l'adsorption selon la fonction du procédé	107
Tableau 5.8 : Niveaux de référence de la Grande Bretagne associés aux meilleures techniques disponibles	107
Tableau 5.9 : Coût du confinement des COV pour le stockage et le transfert	109
Tableau 5.10 : Liste hiérarchique des mesures primaires permettant de minimiser les pertes liées au stockage	109
Tableau 5.11 : Facteurs d'émission moyenne USEPA	114
Tableau 5.12 : Coût de la réduction de l'Oxyde d'Azote	117
Tableau 5.13 : Niveaux d'émission associés aux MTD	119
Tableau 5.14 : Emissions croisées provenant des installations de traitement des eaux usées.....	123
Tableau 5.15 : Coût de traitement d'un effluent à forte concentration organique	124
Tableau 5.16 : Coût de traitement d'un effluent halogéné.....	124
Tableau 5.17 : Valeurs cibles pour les nuisances sonores industrielles externes, pour des installations nouvelles et existantes	129
Tableau 5.18 : Comparaison des coûts d'installation et de connexion	132
Tableau 5.19 : Coûts d'investissement supplémentaires aux coûts basiques d'un investissement environnemental	132
Tableau 6.1 : valeurs associées aux MTD pour la récupération/réduction des COV.....	140
Tableau 6.2 : valeurs associées aux MTD pour la réduction des autres polluants atmosphériques émis par les procédés COGV.....	141

Tableau 6.3 : niveaux d'émission dans l'air associés aux MTD pour les purges des procédés COGV.....	143
Tableau 6.4 : Valeurs associées aux MTD pour les émissions dans l'eau.....	145
Tableau 7.1 : emplacement des usines d'éthylène dans l'Union Européenne et dans l'Europe élargie	149
Tableau 7.2 : coûts d'investissement pour une usine d'éthylène en fonction des différentes charges d'alimentation	151
Tableau 7.3 : coûts directs d'exploitation pour les Oléfines "inférieures" – Usines les plus importantes en Europe occidentale.....	151
Tableau 7.4 : rendements en produit (en %) pour les différentes charges d'alimentation	159
Tableau 7.5 : principales émissions issues des procédés d'oléfines "inférieures"	168
Tableau 7.6 : réponses à l'enquête CEFIC concernant les émissions de CO et de NO _x	169
Tableau 7.7 : effluents polluants et leurs sources.....	172
Tableau 7.8 : résultats de l'enquête CEFIC pour la quantité totale d'effluents avant et après le traitement	173
Tableau 7.9 : réponses de l'enquête concernant l'accumulation des catalyseurs / desséchants, boues organiques et coke.....	174
Tableau 7.10 : consommation d'énergie avec différents intermédiaires	175
Tableau 7.11 : émissions dans l'air des trois vapocraqueurs hollandais en 1998	178
Tableau 7.12 : rejets d'eaux usées des trois vapocraqueurs hollandais en 1998.....	178
Tableau 7.13 : rendement des stations d'épuration centrales dans le traitement des effluents de deux craqueurs hollandais.....	178
Tableau 7.14 : données sur les émissions et la consommation des vapocraqueurs allemands.....	179
Tableau 7.15 : émissions d'un craqueur d'éthylène suédois en 1998	180
Tableau 7.16 : principales sources des émissions dans l'air et leurs composants.....	181
Tableau 7.17 : coûts des techniques de réduction des émissions de NO _x pour les nouveaux fours ainsi que pour les fours modifiés.	184
Tableau 7.18 : facteurs d'émission d'un vapocraqueur, investissements, charges d'exploitation et capacité de réduction.	189
Tableau 7.19 : niveaux associés aux BAT pour les fours alimentés au gaz	195
Tableau 7.20 : niveaux associés aux MTD pour les effluents d'une station d'épuration centrale	197
Tableau 8.1 : Sites européens de production d'hydrocarbures aromatique	202
Tableau 8.2 : Emplacement des installations de production d'hydrocarbures aromatiques en UE	202
Tableau 8.3 : Indices des coûts des aromatiques 1993 – 99	204
Tableau 8.4 : Opérations unitaires typiques pour la récupération d'hydrocarbures aromatiques	205
Tableau 8.5 : Synthèse des procédés typiques de production d'hydrocarbures aromatiques	209
Tableau 8.6 : Consommation et performances typique dans la production à partir des procédés aromatiques.....	213
Tableau 8.7 : Sources d'émission et substances des diverses usines d'hydrocarbures aromatiques	214
Tableau 8.8 : Émissions de combustion dans l'air résultant de la production d'hydrocarbures aromatiques (en kg/t de charge d'alimentation)	214
Tableau 8.9 : Émissions dans l'air.....	215
Tableau 8.10 : Émissions dans l'eau de deux procédés de production d'hydrocarbures néerlandais.....	216
Tableau 8.11 : Émissions de déchets de deux procédés de production d'hydrocarbures néerlandais	217
Tableau 9.1 : Sites de production d'oxyde d'éthylène en Europe.....	226
Tableau 9.2 : Coûts directs d'exploitation d'oxyde d'éthylène et l'éthylène glycol.....	227
Tableau 9.3 : Écart entre les coûts directs d'exploitation du leader et de l'usine ayant un retard structurel	227
Tableau 9.4 : Consommation de matières premières dans les processus d'oxyde d'éthylène/éthylène glycol.....	236
Tableau 9.5 : Composés Organiques Volatils produits à partir des installations d'oxyde d'éthylène.....	237
Tableau 9.6 : Dégazage consécutif à l'extraction du dioxyde de carbone avant et après traitement.....	237
Tableau 9.7 : Dégazage des gaz inertes avant et après traitement	237
Tableau 9.8 : Émissions provenant des installations à l'oxyde d'éthylène en Allemagne	239
Tableau 9.9 : Émissions dans l'air de deux installations à l'oxyde d'éthylène en 1998 aux Pays-Bas	240
Tableau 9.10 : Émissions dans l'eau de deux installations à l'oxyde d'éthylène en 1998 aux Pays-Bas.....	240
Tableau 9.11 : Efficacité de la station d'épuration dans une installation des Pays-Bas	240
Tableau 9.12 : Génération des déchets et des sous-produits par le producteur B aux Pays-Bas.....	240
Tableau 10.1 : Capacité européenne de production de formaldéhyde	251
Tableau 10.2 : Prix contractuels du méthanol en Europe du nord-ouest (DM/t)	252
Tableau 10.3 : Compromis entre rendement, sortie de vapeur et consommation d'électricité	257
Tableau 10.4 : Flux d'air de refoulement avant et après traitement.....	258
Tableau 10.5 : Émissions COV de stockage et manutention de formaldéhyde.....	259
Tableau 10.6 : Émissions d'air des usines néerlandaises de formaldéhyde.....	259
Tableau 10.7 : Émissions d'une usine suédoise de formaldéhyde en 1998.....	259

Tableau 10.8 : Émissions d'air des moteurs à gaz et chaudières à vapeur sur une installation autrichienne de formaldéhyde	260
Tableau 10.9 : Révision des facteurs d'émission d'air pour les usines de formaldéhyde	261
Tableau 10.10 : Déchets des usines néerlandaises et allemandes de formaldéhyde	262
Tableau 10.11 : Comparaison entre procédés à l'argent et à l'oxyde	263
Tableau 10.12 : Limites d'exposition professionnelle au formaldéhyde en Europe (mars 1999).....	266
Tableau 10.13 : Coûts de réduction pour la production de formaldéhyde.....	267
Tableau 11.1 : Capacité européenne de production d'acrylonitrile.....	271
Tableau 11.2 : Rendements de réaction des catalyseurs d'acrylonitrile	278
Tableau 11.3 : Consommation normale en matière première.....	278
Tableau 11.4 : Fourchettes européennes de concentration des évacuations d'absorbeur avant et après traitement.....	280
Tableau 11.5 : Émissions de stockage et manutention d'acrylonitrile.....	280
Tableau 11.6 : Émissions atmosphérique en 1999 d'une usine d'acrylonitrile aux Pays-Bas	281
Tableau 11.7 : Les fourchettes européennes de valeur pour l'effluent d'refroidissement avant et après traitement.....	281
Tableau 11.8 : Fourchettes européennes de valeur pour l'effluent des fonds d'épurateur avant et après traitement.....	282
Tableau 11.9 : Productions imprévues et émissions d'eau en 1999 en provenance d'une usine d'acrylonitrile aux Pays-Bas	282
Tableau 11.10 : Production imprévue d'eau en 1999 d'une usine d'acrylonitrile aux Pays-Bas.....	283
Tableau 11.11 : Données relatives aux émissions et à la consommation d'une usine d'acrylonitrile allemande.....	283
Tableau 12.1 : Emplacement des usines de production de DCE/CVM en Europe occidentale	294
Tableau 12.2 : Charges décaissées des leaders et des suiveurs pour le DCE et le CVM (Europe occidentale en 1997)	296
Tableau 12.3 : Répartition normale des coûts pour une usine de production de 400 kt/an de CVM.....	296
Tableau 12.4 : Consommation de matière brute et d'énergie dans les usines modèles européennes	302
Tableau 12.5 : Données relatives aux émissions atmosphériques d'usines de DCE/CVM allemandes	303
Tableau 12.6 : Émissions atmosphériques en 1998 des usines italiennes de DCE/CVM.....	304
Tableau 12.7 : Données relatives aux émissions atmosphériques d'usines de DCE/CVM suédoises.....	304
Tableau 12.8 : Émissions atmosphériques d'une usine néerlandaise de production de DCE/CVM (1998)	305
Tableau 12.9 : Récapitulation des facteurs d'émission d'air pour les usines de DCE/CVM	306
Tableau 12.10 : Eaux usées d'une usine néerlandaise de production de DCE/CVM avant et après traitement (1998).....	307
Tableau 12.11 : Données relatives aux effluents d'usines de DCE/CVM allemandes	307
Tableau 12.12 : Eaux usées de trois usines italiennes de DCE/CVM (avant traitement).....	307
Tableau 12.13 : Génération de déchets d'une usine de DCE/CVM néerlandaise	309
Tableau 12.14 : Niveaux maximaux d'émission dans les gaz évacués traités.....	313
Tableau 12.15 : Performances des installations de traitement d'effluent	315
Tableau 12.16 : Comparaison entre les coûts de réduction de la pollution pour la production de DCE/CVM	317
Tableau 12.17 : Valeurs seuils ECVM d'émission pour l'air et l'eau	318
Tableau 12.18 : Valeurs limites d'émission OSPAR pour l'air et l'eau	318
Tableau 12.19 : Concentrations réalisables rapportées dans les effluents provenant de certaines installations.....	319
Tableau 13.1 : Producteurs européens de TDI en 1998	325
Tableau 13.2 : Émissions spécifiques des procédés de fabrication de TDI avant traitement biologique en Allemagne.....	331
Tableau 13.3 : Émissions réalisables avec les nouveaux procédés de fabrication de TDI	335

PORTEE ET ORGANISATION DU DOCUMENT

L'échange d'informations sur les procédés pour la production de composés organiques à grand volume de production (COGV) a été l'objet de défis spécifiques pour le GTT. Ainsi, ce chapitre clarifie certaines logiques se cachant derrière le BREF et explique comment ce document peut être utilisé.

L'industrie chimique est généralement reconnue comme un secteur industriel complexe comportant un nombre et une diversité incroyables de produits. Quelque 7 000 composés chimiques sont fabriqués à l'échelle mondiale, et chacun a sa nature chimique propre, son (ses) parcours de production et son utilisation finale. En chimie organique, on estime qu'il existe plus de 16 millions de composés organiques malgré le nombre limité d'éléments concernés [CITEPA, 1997 n°n°47].

La variété et la complexité de l'industrie chimique rend irréalisable d'entreprendre un échange d'information sur les MTD pour chaque procédé chimique pris individuellement (ou pour chaque produit). Ainsi des procédés/ produits semblables ou liés ont été regroupés en familles génériques pour permettre l'existence de sections gérables dans le but de rédiger les BREF. L'industrie chimique a été divisée en un secteur organique et un secteur inorganique. L'industrie chimique organique a ensuite été divisée en trois sous-groupes – « Composés Organiques à Grand Volume de production », « Polymères » et « Chimie organique fine » – chacun étant le sujet d'un BREF. Le BREF COGV, conjointement avec les autres BREF de la série, a pour but de couvrir les activités principales suivantes qui sont décrites dans l'Annexe 1 de la Directive du Conseil 96/61/CE :

Mis en forme : Français (France)

« La production au sens des catégories d'activités de la présente rubrique désigne la production en quantité industrielle par transformation chimique des matières ou groupes de matières visés aux points [...] »

4.1. Installations chimiques destinées à la fabrication de produits chimiques organiques de base, tels que :

- a) hydrocarbures simples (linéaires ou cycliques, saturés ou insaturés, aliphatiques ou aromatiques) ;*
- b) hydrocarbures oxygénés, notamment alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, esters, acétates, éthers, peroxydes, résines époxydes ;*
- c) hydrocarbures sulfurés ;*
- d) hydrocarbures azotés, notamment amines, amides, composés nitreux, nitrés ou nitrates, nitriles, cyanates, isocyanates ;*
- e) hydrocarbures phosphorés ;*
- f) hydrocarbures halogénés ;*
- g) dérivés organométalliques ; »*

Le terme de « composés organiques à grand volume de production » n'apparaît pas dans la directive IPPC et la directive n'inclut pas de niveaux de seuil de production pour définir le terme « grand ». Il a été suggéré que « grand » pouvait faire référence à un taux de production de 20kt/an [SEPA, 2000 n°n°76], ou de 100 kt/an [UBA (Allemagne), 2000 n°n°92] [InfoMil, 2000 n°n°83]. En Europe, un seuil de 100 kt/an classerait quelque 90 produits chimiques organiques dans la catégorie « grand volume ».

En règle générale, les procédés de COGV sont considérés comme ayant les caractéristiques suivantes [InfoMil, 2000 n°n°83] :

- * les produits sont rarement des produits de grande consommation tels quels, mais sont des produits chimiques de base utilisés en grandes quantités comme matière première dans la synthèse d'autres produits chimiques ;
- * la production a lieu dans des usines en fonctionnement continu ;
- * **les produits ne sont pas produits sous forme de gammes de formules et compositions (classes) ;**
- * les produits ont une valeur ajoutée relativement basse ;
- * les spécificités du produit sont définies pour permettre un large éventail d'applications (comparativement, par exemple, aux produits de chimie organique dite « fine »).

Structure du BREF : La portée de COGV étant tellement étendue, ce BREF contient un mélange d'informations génériques et d'informations détaillées présentées en trois niveaux :

* **Niveau A** : Principes généraux des systèmes de gestion, des procédés d'unités, des opérations d'unités et d'infrastructure valables pour tous les procédés de production de COGV.

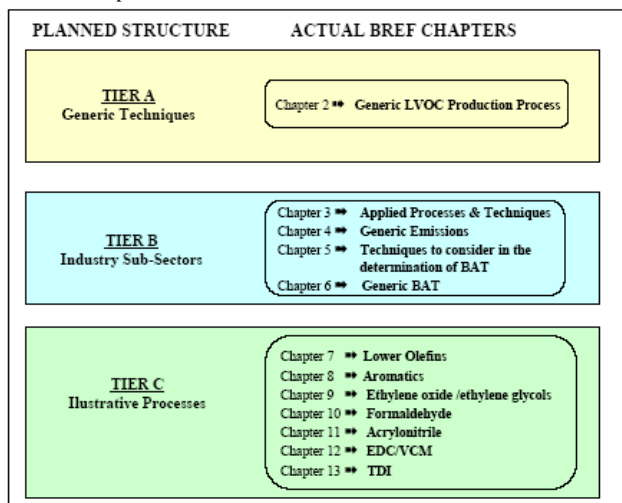
* **Niveau B** : La catégorie COGV a été divisée en sous-secteurs sur la base de groupes de produits génériques liés par une chimie ou des techniques de production communes. Pour chacun des sous-secteurs, il existe une description des procédés-clés, des problèmes environnementaux et des techniques appropriées pour la prévention/ maîtrise de la pollution.

* **Niveau C** : Informations spécifiques sur un petit nombre choisi de « procédés illustratifs » afin de démontrer l'application des MTD. Ces procédés de référence ont été choisis selon deux critères principaux. Premièrement, ce procédé revêt une importance industrielle majeure. En règle générale, les plus grands volumes de production ont été sélectionnés en tant que procédés de référence car ils représentent habituellement le plus grand nombre d'usines et assurent une large diffusion dans les Etats Membres. Deuxièmement, les procédés illustratifs ont des problématiques environnementales pour lesquelles l'échange d'informations est particulièrement précieux pour les opérateurs et législateurs. Sur la base de ces critères, le GTT a sélectionné les procédés illustratifs suivants :

SOUS-SECTEUR	PROCÉDÉ ILLUSTRATIF
Oléfines "inférieures"	Oléfines "inférieures" par le procédé de craquage
Aromatiques	Aromatiques : benzène / toluène / xylène (BTX)
Composés oxygénés	Oxyde d'éthylène & éthylène-glycols Formaldéhyde
Composés azotés	Acrylonitrile Diisocyanate de toluène
Composés halogénés	Dichloréthane (DCE) & chlorure de vinyle monomère (CVM)
Composés sulfureux	Aucun
Composés phosphorés	Aucun
Composés organométalliques	Aucun

Le nombre et le choix des procédés illustratifs ont demandé un travail d'équilibriste entre l'illustration de problèmes-clés dans les sous-secteurs et la logistique de la préparation du BREF. On peut faire un cas technique incluant des procédés illustratifs plus nombreux et différents, et toute sélection sera toujours sujet à débat. Cependant, les procédés illustratifs choisis répondent aux critères d'importance industrielle et environnementale.

La traduction de la structure planifiée dans le BREF est montrée ci-dessous.



Les utilisateurs du BREF remarqueront, qu'en passant du Niveau A au Niveau C du BREF, on obtient un niveau croissant de détails et une tendance allant d'une information qualitative à une information quantitative. Une description détaillée de MTD, et des niveaux associés d'émissions/consommation, est

présentée uniquement pour les procédés décrits dans le Niveau C, bien que le Niveau B (au Chapitre 6) donne les MTD génériques pour le secteur.

Lorsque l'on considère les conditions d'autorisation pour un des procédés de référence, le Niveau C fournit des informations très spécifiques sur les techniques de production, les niveaux d'émissions, les techniques de maîtrise et les MTD. Lorsqu'on autorise tout autre procédé, alors les informations des niveaux A et B fournissent une boîte à outils de principes pouvant être utilisés pour formuler les conditions d'autorisation synonymes de prévention et maîtrise de la pollution. Dans tous les cas de figure, les conditions d'autorisation devront considérer le fait que le BREF prend en compte les caractéristiques techniques de l'installation en question, son emplacement géographique, les conditions environnementales locales et la pollution transfrontalière.

Interface avec d'autres BREFs : Il existe d'autres BREFs dans la série planifiée qu'il faut lire conjointement avec ce BREF dans le but de déterminer les MTD pour les procédés de COGV. Les BREFs pertinents incluent les « BREFs horizontaux » (couvrant les problèmes communs à de nombreux secteurs industriels) et les BREFs verticaux pour les procédés liés. A l'heure où ce document est rédigé, il existe des plans visant à préparer des BREFs sur les sujets suivants pouvant s'avérer pertinents pour le secteur des COGV :

- * modes courants de traitement/ gestion des eaux usées et gaz usés dans l'industrie chimique
- * émissions de stockage
- * systèmes de refroidissement
- * surveillance des émissions
- * facteurs économiques et transversaux
- * installations de combustion
- * incinération des déchets
- * récupération/élimination des déchets

Le BREF COGV vise l'objectif de minimiser tout empiètement avec des BREFs horizontaux, mais est susceptible de couvrir des sujets horizontaux à un niveau de détail plus élevé. Les BREFs horizontaux sont cités dans le BREF COGV par souci d'exhaustivité / compréhension et pour alerter les lecteurs sur l'existence d'informations complémentaires. Si aucune information spécifique n'est donnée dans le BREF COGV, il faut alors partir du principe que les informations générales dans les BREFs horizontaux prévalent.

Données relatives aux coûts. La comparabilité des coûts pour les unités de production et les techniques de maîtrise de pollution est compliquée par des facteurs comme l'année de construction, les conditions locales et la portée du travail. Toutes les données de coût dans ce BREF sont reportées dans les monnaies et aux dates citées dans le texte d'origine. Il n'y a eu aucune tentative de standardiser les coûts en une monnaie ou d'escompter à une date commune. Cela complique la comparaison des données relatives aux coûts mais la décision a été prise en l'absence d'une méthode concertée pour la standardisation des coûts. Ce défaut est souligné dans le Chapitre 14 comme étant un sujet de travail à développer .

1 GENERALITES

Ce bref chapitre d'introduction fournit des informations d'ordre général sur l'industrie du secteur des composés organiques à grand volume de production (COGV) en termes d'intégration dans les procédés chimiques en amont et en aval, de macroéconomie et de certains des principaux facteurs affectant ce secteur.

La chimie organique industrielle est caractérisée par la production, étape par étape, d'un très grand nombre de composés à partir de quelques sources naturelles de carbone. Cette pyramide de production est présentée de façon schématique dans la Figure 1.1 selon la nomenclature en vigueur dans l'industrie chimique.

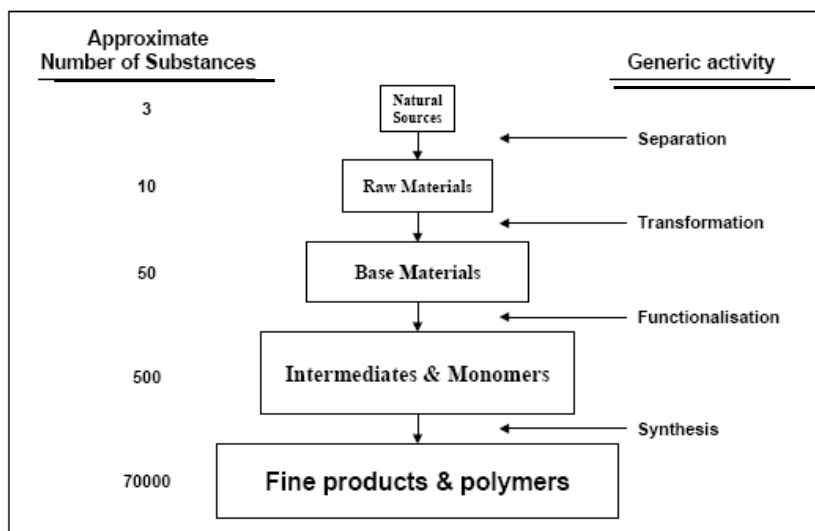


Figure 1.1 : Structure de la chimie organique industrielle
Basée sur l'illustration de Griesbaum dans [CITEPA, 1997 n°47]

Les étapes initiales de séparation sont effectuées dans des raffineries au sein desquelles quelques **ressources naturelles** de carbone (pétrole brut, gaz naturel et charbon) sont utilisées pour produire un nombre limité de **matières premières** fabriquées en grand volume pour l'industrie chimique (le naphta par exemple). Aujourd'hui, environ 95% des produits organiques sont obtenus à partir du pétrole et du gaz. Il existe relativement peu de produits organiques provenant de la filière (en déclin) du charbon et du domaine (en pleine expansion) de la biomasse renouvelable.

Les raffineries exportent ces matières premières vers des usines pétrochimiques au sein desquelles elles sont transformées, grâce à une combinaison complexe d'opérations physiques et chimiques, en un certain nombre de **matières de base** (par exemple : éthylène, oléfines C3-C4, composés aromatiques, gaz de synthèse et acétylène).

Les matières de base sont soumises à des séries de transformations supplémentaires introduisant des groupes fonctionnels afin de produire un nombre encore supérieur d'**intermédiaires et de monomères** (par exemple : alcools, cétones, acides, nitriles, amines, chlorures).

Les intermédiaires sont transformés en un grand nombre de **produits raffinés et de polymères** dotés de niveaux élevés de fonctionnalisation et d'une valeur commerciale élevée (par exemple : solvants, détergents, plastiques, colorants, et médicaments).

Cette pyramide de production couvre la totalité de l'industrie des produits chimiques organiques et la distinction entre les différents niveaux est souvent très subtile. Cependant, on peut considérer d'une manière générale que le BREF concernant le secteur COGV couvre les 3 niveaux du milieu de la pyramide de la Figure 1.1 (utilisation de matières premières pour produire des matières de base, des intermédiaires et des monomères). Ces produits sont aussi connus sous le nom de produits chimiques de base ou produits de la chimie lourde.

La complexité de la production réelle indique que cette description simplifiée des COGV peut en réalité être plus complexe. L'interface en amont avec le raffinage est floue puisque les différents secteurs occupent souvent le même site et disposent de certains produits en commun (par exemple : les oléfines et les composés aromatiques). Cependant, les raffineries produisent des fractions (composées de groupes d'hydrocarbures) qui sont essentiellement utilisées comme combustibles (ou modificateurs de combustible), tandis que l'industrie pétrochimique produit des hydrocarbures spécifiques utilisés comme **synthons** basiques dans l'industrie chimique générale. Les procédés de séparation en raffinerie sont traités dans un BREF particulier. Cette interface est représentée schématiquement dans la Figure 1.2.

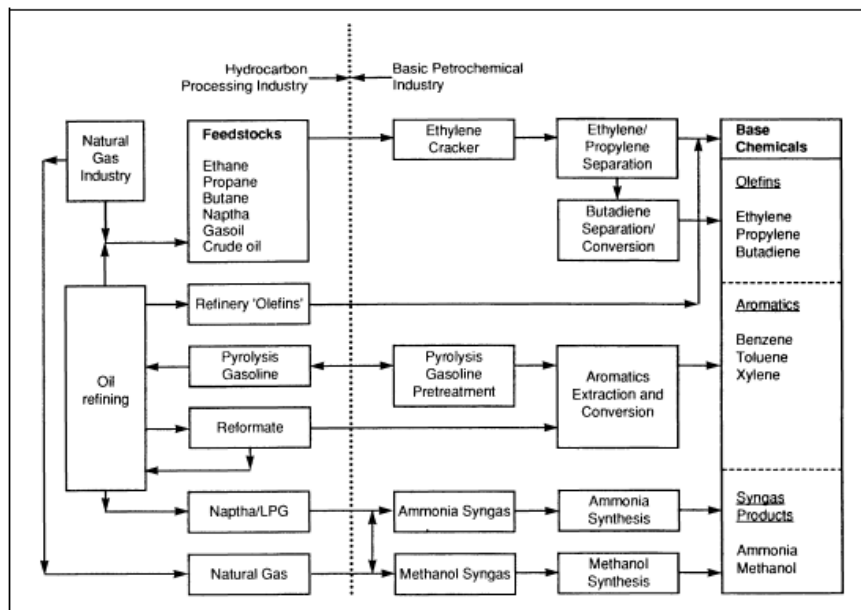


Figure 1.2 : Interface entre l'industrie pétrochimique et l'industrie des hydrocarbures
[EC DGXI, 1993 n°n°8]

En aval de la production de COGV, il y a à nouveau une association intégrale avec le reste de l'industrie chimique et il est difficile d'établir des limites définitives. Dans le but d'un échange d'informations comme prévu par la directive IPPC, des BREF distincts seront émis sur la production de « Produits de Chimie Organique Fine » et de « Polymères ».

La Figure 1.3 un peu plus loin illustre la complexité de l'industrie en présentant la gamme de produits provenant de matières premières basiques hydrocarbonées. Beaucoup de ces produits sont des intermédiaires destinés au reste de l'industrie des produits chimiques et présentent une utilisation en tant que tels limitée.

En conséquence de cette synthèse complexe de produits, réalisée étape par étape, rares sont les unités de production autonomes qui ne fabriquent qu'un seul produit. A l'inverse, les installations de production chimique sont en général de grandes unités de production, très intégrées, qui combinent de nombreuses usines diversifiées. L'intégration des unités de production peut offrir des avantages économiques et environnementaux significatifs ; par exemple :

- un degré élevé de souplesse de fabrication, qui permet de régler avec précision les régimes de fonctionnement afin de produire les produits chimiques le plus efficacement possible
- une énergie utile optimisée par l'équilibrage des apports et des consommations d'énergie
- des sous-produits utilisables comme charges de départ dans d'autres usines (par exemple craqueurs, foyers, réacteurs) annulant ainsi le besoin d'élimination de déchets ou permettant leur utilisation en tant que combustible
- des économies d'échelle dans le traitement des flux de déchets
- une réduction des pertes d'intermédiaires pendant le transport.

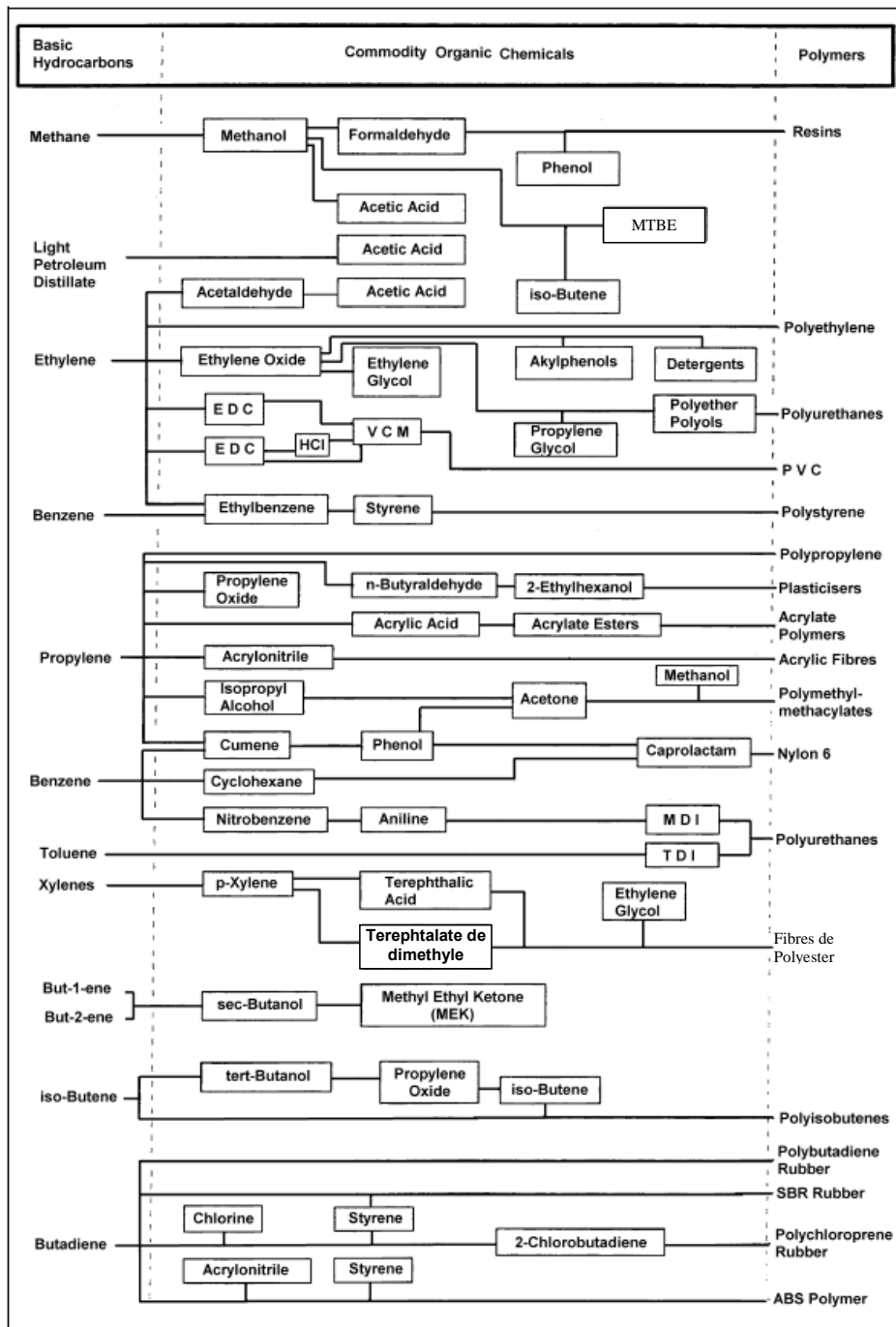


Figure 1.3 : Filières de l'industrie des produits chimiques organiques
[EC DGXI, 1992 n°n°23]

Mais les sites de production intégrés peuvent également poser des problèmes lorsqu'il s'agit de MTD. Les sites de production intégrés sont presque toujours dotés de configurations de procédés et de régimes de fonctionnement propres. C'est pourquoi il peut être difficile d'établir des comparaisons puisque la prise en

compte des conditions locales est toujours un facteur très important. Cette difficulté peut être particulièrement prononcée lorsqu'il s'agit des performances en matière d'environnement des systèmes communs de réduction, malgré l'introduction d'une certaine uniformité entre les sites grâce au recrutement commun de sous-traitants techniques internationaux pour concevoir et mettre en place leurs procédés brevetés auprès des producteurs de COGV.

Economie du secteur. La production de COGV a un poids significatif dans l'économie en Europe. Même si de nombreux produits chimiques y sont fabriqués, les chiffres de la production sont dominés par un nombre relativement restreint de produits chimiques fabriqués par de grandes sociétés. L'Allemagne est le plus gros producteur d'Europe, mais il existe également des industries COGV bien établies aux Pays-Bas, en France, en Grande-Bretagne, en Italie, en Espagne et en Belgique. La production des autres Etats Membres est significativement plus faible. Les données concernant la production des produits chimiques au sein de chaque sous-secteur COGV sont présentées dans le chapitre 3.

Il est difficile de fournir des données économiques spécifiques pour l'industrie COGV puisqu'on ne dispose pas de définition absolue du secteur et qu'il existe des variations considérables dans le secteur d'activité entre les différents procédés de production. La base de données du Panorama Eurostat [Eurostat, 1997 n°31] fournit des données sur le secteur général des produits chimiques, ainsi que des données du sous-ensemble sur les « produits chimiques industriels de base » et des données supplémentaires du sous-ensemble sur les « produits pétrochimiques ».

Positionnement mondial. Dans l'ensemble, l'Union Européenne est le plus grand producteur de produits chimiques au monde et produit presque un tiers de la production mondiale estimée. Sur le plan financier, en 1998, l'industrie chimique européenne présentait un chiffre d'affaires de 441 milliards d'euros, dont 367 milliards d'euros provenant de pays de l'UE. Ce chiffre dépasse le chiffre d'affaires des industries équivalentes aux Etats-Unis (343 milliards d'euros) et au Japon (159 milliards d'euros) et peut être comparé au chiffre mondial qui atteint 1 224 milliards d'euros (publications du CEFIC « Faits et Chiffres, novembre 99 »). Le marché européen des produits chimiques est dominé par la production de produits chimiques organiques, dont le chiffre d'affaires est équivalent à quatre fois celui qui est généré par la production de produits chimiques inorganiques [CEFIC, 1999 n°17]. En 1995, l'Union Européenne était exportatrice de produits chimiques de base, principalement vers les Etats-Unis et les pays de l'AELE. La balance commerciale devrait pencher du côté des importations étant donné que l'industrie doit faire face à la concurrence des producteurs revitalisés des pays de l'Europe de l'Est, à des capacités de production grandissantes de l'Extrême Orient et du Moyen Orient et à l'industrie extrêmement organisée des Etats-Unis.

Concurrence. Les produits pétrochimiques de base sont généralement vendus sur la base des spécifications chimiques des produits, et non selon des noms de marque ou d'après des caractéristiques de performance. Dans toutes les régions, les différents producteurs font face à des coûts de production différents dus aux variations d'échelle, aux sources et aux types de matières de départ, et au procédé de l'usine. Il existe peu de possibilités de différenciation des produits, c'est pourquoi les économies d'échelle sont particulièrement importantes. Comme dans d'autres produits, le commerce de produits pétrochimiques de base est donc caractérisé par la concurrence des prix, dont les coûts de production jouent un rôle important. Le marché des produits de la chimie lourde est extrêmement concurrentiel et les parts de marché sont souvent considérées au niveau mondial.

Intégration. L'intégration de procédé est un facteur important dans l'économie de l'industrie chimique primaire. L'intégration est faite en amont (beaucoup de procédés sont liés au raffinage) ou en aval (de nombreux produits COGV sont des intermédiaires utilisés dans les procédés de production associés). Cette intégration peut améliorer la position concurrentielle des entreprises mais elle complique les comparaisons de coûts entre les différentes installations. Le prix des COGV est fortement déterminé par le statut économique des utilisateurs en aval et par leur demande, et il est en général difficile d'imposer des augmentations de prix aux acheteurs.

Rentabilité. La rentabilité de l'industrie européenne COGV est traditionnellement très cyclique (voir Figure 1.4). Dans une certaine mesure, cette nature cyclique reflète les cycles normaux de la demande commerciale. Cependant, ce cycle est accentué par le coût élevé des investissements pour l'installation de nouvelles technologies et les exploitants ont tendance à investir uniquement pour obtenir des rendements supérieurs lorsque leur cash-flow est bon. Les projets visant à augmenter des capacités présentent des délais de mise en place longs et lorsqu'ils sont mis en service, ils produisent une surcapacité qui réduit temporairement les marges. [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°7]. Par conséquent, les réductions des coûts de fabrication ont tendance à être progressives et de nombreuses installations sont relativement anciennes.

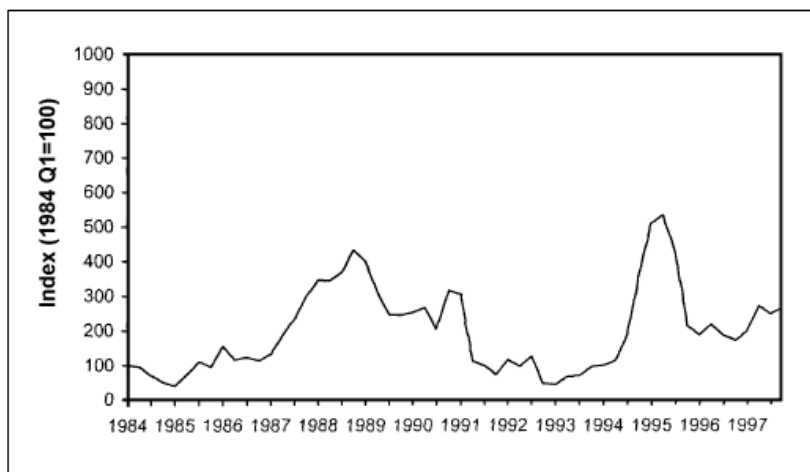


Figure 1.4 : Cycle de la marge de coût direct dans l'industrie des produits pétrochimiques de base
[Agence de l'Environnement (E&W), 1998 n°1]

L'industrie COGV est également forte consommatrice d'énergie et sa rentabilité est souvent fortement liée au prix du pétrole. Plus un procédé est situé en aval par rapport aux hydrocarbures de base, plus les effets du cycle pétrochimique sont atténués.

Tendances. Entre 1986 et 1987, puis entre 1990 et 1991, la demande pour ces produits a été faible du fait de l'état global de l'économie européenne et de la croissance très faible de la production de produits chimiques. Au cours des années suivantes, la demande de produits a augmenté et on a vu se dessiner dans les grandes entreprises chimiques une tendance à nouer des alliances stratégiques et à créer des joint ventures. Ceci a provoqué une rationalisation de la recherche, de la production et de l'accès aux marchés, accompagnée d'une augmentation de la rentabilité.

Le déclin de l'emploi se poursuit dans le secteur des produits chimiques qui a perdu 23 % de ses effectifs entre 1985 et 1995. En 1995, le secteur a connu une baisse supplémentaire de 3,8% [Eurostat, 1997 n°31]. En 1998, 1 677 000 personnes travaillaient dans le secteur des produits chimiques au sein de l'UE (publications du CEFIC « Faits et Chiffres, novembre 99 »).

2 PROCÉDÉ DE PRODUCTION GÉNÉRIQUE DE COGV

Même si les procédés de production de COGV sont extrêmement divers et complexes, ils sont en règle générale constitués d'une combinaison d'activités simples et d'équipements utilisant des principes scientifiques similaires. Ces activités, équipements et principes courants sont combinés et modifiés afin de créer un procédé chimique servant à la création du produit désiré. Certaines de ces activités courantes ont déjà été étudiées lors de la préparation de **BREF** horizontaux (par exemple : pour les systèmes de refroidissement, le stockage en vrac) ; cependant, d'autres thèmes doivent encore être décrits dans ce BREF.

L'activité essentielle au sein du procédé de production chimique réside dans la conversion des matières premières en produits donnés en utilisant les réactions chimiques (**Procédés Unitaires**) et les changements physiques nécessaires (**Opérations Unitaires**). Ceci comprend en règle générale les cinq étapes décrites ci-dessous et représentées de façon schématique dans la Figure 2.1.

- **1. Approvisionnement et préparation des matières premières.** Réception et stockage des matières premières et des réactifs auxiliaires, et chargement dans les réacteurs.
- **2. Synthèse.** C'est l'étape essentielle de tout procédé au cours de laquelle des matières premières sont transformées en produit brut par le biais d'une réaction chimique (Procédés Unitaires), souvent grâce à l'utilisation d'un catalyseur.
- **3. Séparation et raffinage du produit.** Le produit est séparé des autres composants de la réaction (par exemple : les charges de départ n'ayant pas réagi, les sous-produits, les solvants et les catalyseurs) par le biais des « opérations unitaires », puis il est purifié des contaminants selon les spécifications nécessaires.
- **4. Manipulation et stockage du produit.** Stockage, conditionnement et exportation du produit.
- **5. Réduction des émissions.** Collecte, réutilisation, traitement et élimination des liquides, gaz et solides indésirables pour les polluants n'ayant pas été traités par des mesures intégrées dans le procédé.

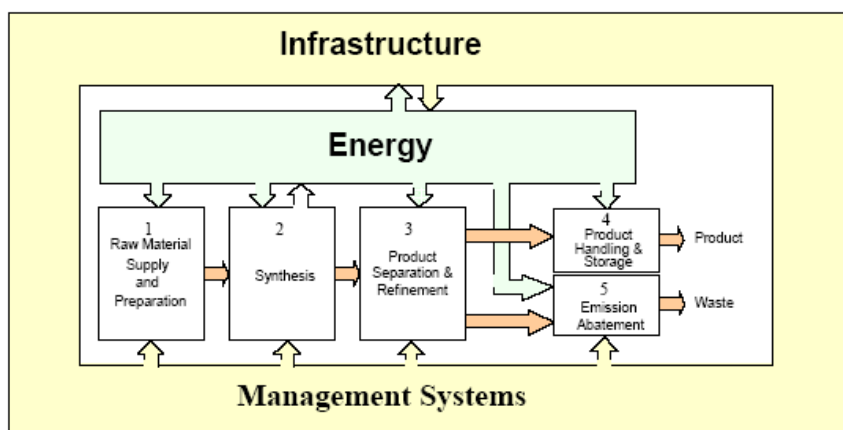


Figure 2.1 : Production schématique de la Chimie Organique à Grand Volume de production
Adapté du [CEPIC, 1999 n°17]

L'objectif des exploitants est d'accomplir les étapes du procédé de façon efficace et productive afin que les profits soient optimisés, sans porter préjudice à l'environnement ni à la santé et la sécurité des employés. Ces objectifs sont atteints grâce à l'utilisation de nombreuses installations et activités complémentaires, à savoir :

* une **infrastructure** globale qui connecte les unités entre elles (par exemple : réfrigération, vide, installations de sécurité)

- * un système **énergétique** produisant de la vapeur ou de l'énergie électrique utilisée dans le procédé, et des installations de refroidissement (là où elles sont nécessaires)
- * un **système de gestion** assurant le fonctionnement du procédé dans tous les cas de figure. Ceci peut être considéré comme le logiciel faisant fonctionner tout le matériel informatique.

Ce BREF ne fournissant pas une information complète sur tous les procédés de COGV, il est important de comprendre les principes génériques des procédés unitaires, des opérations unitaires, de l'infrastructure du site, du contrôle énergétique et des systèmes de gestion. Ce « kit » de fondamentaux permet une compréhension basique de tous les procédés de production de COGV, de leur impact sur l'environnement et des techniques adaptées permettant de prévenir et de maîtriser les émissions. Les chapitres suivants décrivent donc, de façon générique, les principales caractéristiques des ces fondamentaux tels qu'ils sont appliqués dans la production de COGV. Des descriptions plus complètes sont disponibles dans la documentation de référence telles que l'Encyclopédie Ullmann de la Chimie Industrielle [Ullmann, 1998 n°80].

2.1 Procédés unitaires

Quelques 35 réactions chimiques différentes entrent dans la production de COGV [USEPA, 1993 n°33]. Certaines réactions (par exemple l'oxyhalogénéation) sont spécifiques à un ou deux produits tandis que d'autres (par exemple l'oxydation, l'halogénéation ou l'hydrogénation) sont largement utilisées dans de nombreux procédés. C'est pourquoi la majorité des émissions procédant de la production de COGV proviennent d'un nombre réduit de procédés unitaires, qui sont cependant fréquemment utilisés (voir Tableau 2.1).

Procédés unitaires	Nombre de produits fabriqués par procédé unitaire	Nombre d'activités de production utilisant le procédé unitaire	Contribution estimée aux émissions d'air de procédé unitaire, avant traitement (%)
Oxydation	63	43	48,3
Halogénéation	67	43	14,5
Hydrogénation	26	13	10,8
Estérification	24	8	6,9
Alkylation	15	5	4,0
Sulfonation	11	6	3,4
Déshydrogénation	15	4	2,7
Hydrolyse	27	8	2,4
Reformage	1	1	2,2
Carbonylation	10	8	1,2
Oxyacétylation	1	2	1,0
Nitration	12	1	0,8
Séchage	18	4	0,7
Ammoniolyse	11	6	0,6
Condensation	51	4	0,5
Désalkylation	4	1	0

Remarque 1 : Le tableau a été conçu en 1980. L'USEPA ne dispose d'aucune donnée plus récente.
Remarque 2 : Le tableau ne prend pas en compte les autres questions environnementales (comme les effets croisés, l'énergie).

Tableau 2.1 : Les procédés unitaires dans la fabrication de 140 composés organiques USEPA, rapporté de [CEFIC, 1999 n°17]

Le Tableau 2.2 fournit une vue d'ensemble de certaines caractéristiques importantes des procédés unitaires les plus importants environnementalement parlant. Il est suivi de brèves descriptions des principaux procédés unitaires et de considérations génériques sur leurs impacts environnementaux potentiels.

Procédé	Charge de départ		Conditions		Produits
	Réactifs	Substrats	Catalyse	Phase	
Oxydation	Oxygène (air)	Paraffines, oléfines, composés aromatiques BTX	Hétérogène	Gaz	Acides, anhydrides, époxydes
			Homogène	Liquide - gaz	Alcools, aldéhydes, cétones, acides
			Aucune	Liquide - gaz	Hydroperoxydes
Ammoxydation	Oxygène, NH ₃	Oléfines, composés aromatiques alkylés	Hétérogène	Gaz	Nitriles
Chloration	Chlore	Oléfines, composés aromatiques	Homogène	Liquide - gaz	Composés organiques chlorés
		Oléfines, Paraffines	Aucune		
Hydrogénation	Hydrogène	CO, aldéhydes, nitriles, nitro-composé	Hétérogène	Gaz	Alcools, amines
Hydroformylation (Synthèse par le procédé oxo)	H ₂ , CO	Oléfines	Homogène	Liquide - gaz	Alcools, aldéhydes
Déshydrogénation	-	Paraffines, oléfines, composés aromatiques alkylés, alcools	Hétérogène	Gaz	Oléfines, dioléfines, composés aromatiques, aldéhydes, cétones
Alkylation	Oléfines, alcools, composés organiques chlorés	Composés aromatiques	Hétérogène	Gaz	Composés aromatiques alkylés
			Homogène	Liquide - gaz	Composés aromatiques alkylé

Tableau 2.2 : Procédés unitaires utilisés dans la production de produits chimiques organiques
Griesbaum [CITEPA, 1997 n°47]

2.1.1 Oxydation

Le terme d'oxydation regroupe de nombreux procédés, mais décrit en général l'adjonction d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène à un composé. L'oxygène contenu dans l'air est de loin le plus important et le moins cher des agents oxydants, même si le composé azoté inerte dilue les produits et génère des flux de gaz résiduels. Les autres agents oxydants sont l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'oléum, le peroxyde d'hydrogène, les peroxydes organiques et l'oxygène pur. D'une manière générale, les matériaux organiques peuvent être oxydés tant par réaction hétérolytique ou homolytique, que par réaction catalytique (dans laquelle l'agent oxydant est réduit puis réoxydé). Les catalyseurs hétérogènes provenant de métaux nobles jouent un rôle primordial dans les oxydations à échelle industrielle. La réaction en phase gazeuse, catalysée par l'argent, entre l'éthylène et l'oxygène, utilisée pour former l'oxyde d'éthylène en est un bon exemple (cette réaction est traitée comme procédé illustratif dans le Chapitre 9). L'éthylène reste la seule oléfine qui puisse être directement oxydée en époxyde avec une sélectivité élevée. Les productions d'acide acétique, de formaldéhyde (voir procédé illustratif du Chapitre 10), de phénol, d'acide acrylique, d'acétone et d'acide adipique constituent d'autres procédés d'oxydation industrielle importants. Les réactions d'oxydation sont exothermiques et la chaleur ainsi produite peut être réutilisée dans le procédé pour générer de la vapeur ou pour préchauffer d'autres flux de composants. Les risques d'incendie et d'explosion existent dans les procédés d'oxydation directe catalysés de façon hétérogène (procédé à l'oxyde d'éthylène par exemple) et dans les réactions impliquant du peroxyde d'hydrogène concentré ou des peroxydes organiques.

Questions environnementales liées aux procédés d'oxydation

L'oxydation de composés organiques produit un certain nombre de sous-produits (entre autres de l'eau) et de déchets provenant d'une oxydation partielle ou totale. Dans l'industrie des produits chimiques organiques, les composés tels que les aldéhydes, les cétones, les acides et les alcools sont souvent les produits finaux de l'oxydation partielle des hydrocarbures. Il est souvent nécessaire de procéder à un contrôle minutieux des réactions d'oxydation partielle afin d'éviter que la matière ne s'oxyde plus que voulu étant donné que cela produit du dioxyde de carbone, ainsi que de nombreux sous-produits gazeux, liquides ou semi-solides indésirables et toxiques [Sikdar & Howell, 1998 n°101]

Air : Les émissions de composés organiques volatiles peuvent provenir de pertes issues des charges de départ non réagies, de sous-produits et de produits tels que les aldéhydes et les acides. Le dioxyde de carbone est un sous-produit omniprésent dans l'oxydation des composés organiques car il est impossible d'éviter l'oxydation totale d'une certaine quantité de carbone. Les aldéhydes, en particulier les formaldéhydes, requièrent une manipulation stricte afin de réduire les risques pour la santé et limiter ainsi les rejets dans l'atmosphère. Les gaz acides doivent en règle générale être éliminés des flux de déchets. D'une manière générale, les réactions d'oxydation sont exothermiques et représentent de bonnes occasions de récupérer et de réutiliser la chaleur.

Eau : Afin de rendre possible la dégradation biologique au sein des STEP, il convient de neutraliser tous les composants acides et d'éliminer/de détruire toutes les espèces chlorées qui pourraient inhiber l'activité biologique.

Déchets : Les réactions d'oxydation peuvent produire des goudrons et des cendres. Catalyseurs épuisés

2.1.2 Halogénéation

L'halogénéation consiste en l'introduction d'atomes d'halogène dans une molécule organique par réaction d'addition ou de substitution. Dans le cadre d'une synthèse organique, l'halogénéation peut inclure l'adjonction d'halogènes moléculaires (par exemple : Cl_2 , Br_2 , I_2 ou F_2) ou l'hydrohalogénéation (avec HCl , HBr ou HF) visant à obtenir une double liaison carbone-carbone. Les réactions de substitution incluent le remplacement des atomes d'hydrogène contenus dans les oléfines, les paraffines et les composés aromatiques par des atomes d'halogène. La chloration est la plus importante réaction d'halogénéation. Les produits organiques chlorés comprennent les composés aromatiques chlorés, le phosgène, les méthanes chlorés, et les éthanes chlorés. Les questions de toxicité liées à ces produits peuvent exiger des mesures supplémentaires de maîtrise. La production de 1,2-dichloréthane (DCE) et de chlorure de vinyle (CVM) est présentée comme procédé illustratif dans le Chapitre 12. La fluoration est quasi exclusivement utilisée dans la fabrication des fluorocarbures.

Questions environnementales liées aux procédés d'halogénéation

Air : Le traitement des gaz résiduels exige tout d'abord une distinction entre les flux acides, les gaz de réaction et les flux de déchets neutres. Les flux d'air provenant des réservoirs, des colonnes de distillation et des purges de procédé peuvent être captés et traités en utilisant des techniques telles que la condensation à basse température ou l'incinération. Le traitement des flux acides est plus problématique car tout équipement en contact avec des gaz acides et de l'eau acide doit être fabriqué à base de matériaux résistants à l'acide ou dotés de revêtements intérieurs. La concentration en halogène des gaz résiduels représente une matière première précieuse. Les techniques de maîtrise de la pollution permettent de récupérer et de réutiliser ces gaz (comme hydrogène halogéné ou en solutions aqueuses). Ces techniques incluent :

- * la récupération du produit (par stripping à la vapeur des flux liquides suivi d'un recyclage dans le procédé)
- * l'épuration du gaz acide avec un composé facilement halogéné (de préférence une matière première utilisée dans le procédé)
- * l'absorption du gaz acide dans l'eau pour obtenir un acide aqueux (souvent suivie d'une épuration caustique pour des raisons de protection de l'environnement)
- * l'élution des constituants organiques par utilisation de solvants organiques
- * la condensation des sous-produits pour utilisation en tant que charge de départ dans un autre procédé (comme la conversion de 1,1,2-trichloroéthane en 1,1-dichloroéthylène).

Eau : Les flux d'eaux usées constituent également un problème significatif étant donné que la biodégradabilité des hydrocarbures halogénés (en particulier les composés aromatiques) diminue lorsque leur teneur en halogène augmente. Seuls les hydrocarbures chlorés dotés d'un faible niveau de chloration peuvent être dégradés dans les stations d'épuration biologique et ceci seulement si leur concentration ne dépasse pas un certain niveau. Les eaux usées contenant des composés chlorés exigent en général une purification préliminaire onéreuse avant tout traitement biologique, par stripping, extraction et adsorption (sur charbon actif ou sur résines polymériques). La contamination des eaux usées peut être considérablement

réduite en évitant que le refroidissement à l'eau des gaz de réaction afin de séparer le chlorure d'hydrogène (lors de la production d'éthanes chlorés ou d'éthylènes par exemple). La distillation à sec et l'utilisation d'unités réfrigérantes réduisent encore davantage la contamination de l'eau.

Déchets : Les déchets solides peuvent provenir des résidus de réacteurs ou de catalyseurs usés. L'incinération est une méthode communément utilisée pour détruire les composants organiques, même si cette méthode requiert une attention particulière aux conditions d'incinération afin d'éviter la formation de dioxines.

2.1.3 Hydrogénation

L'hydrogénation catalytique désigne l'ajout d'hydrogène à une molécule organique en présence d'un catalyseur. Cette opération peut impliquer l'ajout direct d'hydrogène à la liaison double d'une molécule insaturée, la formation d'amines par remplacement de l'oxygène dans les composés contenant de l'azote, et la production d'alcool par ajout à des aldéhydes et des cétones. Ces réactions sont utilisées pour réduire facilement de nombreux groupes fonctionnels, souvent dans des conditions modérées, et avec une grande sélectivité. L'hydrogénation est une réaction exothermique dont l'équilibre tend généralement beaucoup vers le produit hydrogéné à la plupart des températures d'exploitation. Cette réaction est utilisée pour produire un grand nombre de produits chimiques tels que le cyclohexane, l'aniline, l'alcool n-butylque, l'hexaméthylènediamine [USEPA, 1993 n°33] tout comme l'alcool éthylhexylique et les isocyanates tels que le TDI et le MDI.

Les catalyseurs d'hydrogénation peuvent être hétérogènes ou homogènes. Les catalyseurs hétérogènes sont des solides qui forment une phase distincte dans les gaz et les liquides. De nombreux métaux et oxydes métalliques présentent une activité générale d'hydrogénation. Le nickel, le cuivre, le cobalt, le chrome, le zinc, le fer et le groupe du platine font partie des éléments les plus fréquemment utilisés comme catalyseurs d'hydrogénation commerciale.

Les précautions générales de sécurité appliquées aux gaz et aux vapeurs extrêmement inflammables s'appliquent tout particulièrement à l'hydrogène. L'hydrogène est combustible dans l'air et dans l'oxygène dans des limites de concentration plus étendues que la plupart des autres gaz. Dans un espace confiné, les mélanges inflammables explosent s'ils sont enflammés par une étincelle ou par une flamme. Il convient donc de prendre des précautions particulières pour empêcher toute fuite de gaz provenant des cuves ou des installations.

Questions environnementales liées aux procédés d'hydrogénation

Air : Les émissions de COV provenant de réactions d'hydrogénation sont relativement faibles, même si les flux d'événements riches en hydrogène subissent typiquement un abattement au sein des unités de combustion. Les principaux problèmes environnementaux liés à l'hydrogène proviennent des impuretés soufrées contenues dans les matières premières de départ ou des sous-produits sous forme de poussière et de cendres liés à la production-même d'hydrogène. De petites quantités de composés soufrés (par exemple/ tels que : SO₂, H₂S) peuvent par exemple être absorbées dans des solutions caustiques diluées ou adsorbées sur du charbon actif. En cas de plus grosses quantités, il convient d'envisager une conversion en soufre liquide ou solide.

Eau : L'hydrogénation de composés oxygénés (dans le procédé aniline ou TDI par exemple) peut générer de l'eau qui finit en eau usée. Les réactions d'hydrogénation à proprement parler produisent en général peu d'eaux usées. Les produits oxo hydrogénés sont généralement caractérisés par une bonne biodégradabilité et une faible toxicité, tandis que les composés de l'aniline peuvent exiger des mesures de traitement supplémentaires, en plus du traitement biologique.

Déchets : Dans certains cas, les catalyseurs usés sont traités comme des déchets, dans d'autres cas, ils sont récupérés en tant que métaux précieux. Les réactions d'hydrogénation engendrent peu ou pas de sous-produits indésirables.

2.1.4 Estérification

L'estérification suppose typiquement la formation d'esters à partir d'un acide organique et d'un alcool. La méthode la plus commune d'estérification réside dans la réaction entre un alcool concentré et un acide carboxylique concentré, avec élimination d'eau. Seuls les acides carboxyliques forts réagissent suffisamment rapidement sans catalyseur. C'est pourquoi il convient souvent d'ajouter un acide minéral fort (tel que l'acide sulfurique ou le chlorure d'hydrogène) pour faciliter la réaction. On utilise également des anhydrides acides, comme par exemple dans la production de phtalate de dialkyle. Le groupe acide sulfonique peut être chimiquement rattaché à une matière polymérique de façon à ce que les échangeurs de cations, tels que le polystyrène sulfoné, permettent que l'estérification se fasse dans des conditions modérées. Les acides de Lewis, comme le trifluorure de bore peuvent aussi être utilisés. L'équilibre de la réaction peut être déplacé vers l'ester en augmentant la concentration de l'un des réactifs, habituellement l'alcool. Dans l'estérification, à l'échelle de la production, le mélange réactionnel est refluxé jusqu'à ce que toute l'eau de condensation se forme, et l'eau ou l'ester produit est continuellement supprimé de l'équilibre par distillation. Les principaux produits des réactions d'estérification sont le téréphtalate de diméthyl, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle et l'acétate d'éthyle. Ils présentent une importance économique considérable dans de nombreuses applications (par exemple dans la fabrication de fibres, de films, d'adhésifs et de plastiques). Certains esters volatiles sont utilisés comme matériaux aromatiques dans les parfums, les cosmétiques et la nourriture.

Questions environnementales liées aux procédés d'estérification

Air : Les vapeurs de solvants peuvent être récupérées et traitées (par incinération ou par adsorption par exemple).

Eau : La génération d'effluents est généralement faible, étant donné que l'eau est le seul sous-produit des réactions d'estérification. Choisir des résines échangeuses d'ions à base de polymère solide évite d'avoir à recourir à une neutralisation du catalyseur et au traitement des eaux usées associé à cette étape. La plupart des esters sont dotés d'une faible toxicité car ils s'hydrolysent facilement au contact de l'eau ou de l'air humide. Les propriétés des composants acides et alcooliques sont donc plus importantes.

Déchets : Les flux de déchets peuvent être réduits grâce à la récupération (et la réutilisation) de tout solvant organique, de l'eau ou de tout composant alcoolique. Tous les déchets provenant du traitement des eaux usées peuvent être incinérés (cas des composants à point d'ébullition élevé) ou récupérés par distillation pour être réutilisés (cas des composants à point d'ébullition bas).

2.1.5 Alkylation

L'alkylation est l'introduction d'un groupe alkyle dans un composé organique par substitution ou addition. Il existe six types de réactions d'alkylation [USEPA, 1993 n°33] :

- la substitution de l'hydrogène lié au carbone (par exemple : de l'éthylbenzène à partir d'éthylène et de benzène)
- la substitution de l'hydrogène lié à l'azote
- la substitution de l'hydrogène dans un groupe hydroxyle d'un alcool ou d'un phénol
- l'ajout à un métal pour former une liaison carbone-métal
- l'ajout à une amine tertiaire pour former un composé d'ammonium quaternaire
- des ajouts divers au soufre et au silicone.

L'alkylation est majoritairement utilisée dans les raffineries pour la production d'alkylats utilisés dans l'essence, mais ceci est du ressort du BREF Raffineries. L'éthylbenzène, le cumène, l'alkylbenzène linéaire, le plomb tétraméthyle et le plomb tétraéthyle figurent parmi les autres principaux produits de l'alkylation. L'alkylation est généralement conduite en phase gazeuse, à des températures supérieures à 200 °C, à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Dans certains cas, l'alkylation en phase vapeur est plus efficace. Les agents d'alkylation sont généralement des oléfines, des alcools, des alkylsulfates ou des halogénures d'alkyle. Les catalyseurs utilisés sont l'acide fluorhydrique (HF), l'acide sulfurique et l'acide phosphorique. Comme on peut s'y attendre, des températures plus élevées affaiblissent la spécificité de ces produits et la formation de sous-produits augmente. Des procédés d'alkylation plus récents (comme pour l'éthylbenzène et le cumène) utilisent des catalyseurs zéolites, car ces derniers peuvent être plus efficaces et génèrent des émissions plus faibles. Les acides de Lewis, comme le trichlorure d'aluminium ou le trifluorure de bore, peuvent aussi être utilisés comme catalyseurs.

Questions environnementales liées aux procédés d'alkylation

Air : Selon les données fournies par la production d'éthylbenzène, de cumène et d'alkylbenzène linéaire, les émissions de COV provenant des réactions d'alkylation ont tendance à être plus faibles que celles provenant d'autres procédés unitaires [USEPA, 1993 n°33].
Déchets : Les halogénures d'alkyle et les alkylsulfates engendrent des problèmes d'élimination des déchets. [Sikdar & Howell, 1998 n°101]

2.1.6 Sulfonation

La sulfonation est le procédé selon lequel un groupe sulfonique acide (ou sel correspondant ou halogénure sulfonyle) est lié à un atome de carbone [USEPA, 1993 n°33]. Ce procédé décrit également le traitement de tout composé organique par de l'acide sulfurique, quelle que soient les produits formés. Ce procédé est utilisé dans la production de nombreux détergents (par la sulfonation d'alkylbenzènes linéaires mélangés avec du trioxyde de soufre ou de l'oléum) et la production d'alcool isopropylique (par la sulfonation du propylène). L'agent de sulfonation le plus largement employé pour le traitement des alkylbenzènes linéaires est l'oléum (aussi appelé acide sulfurique fumant – une solution de trioxyde de soufre dans de l'acide sulfurique).

Seul, l'acide sulfurique est efficace dans le procédé de sulfonation de l'anneau benzénique, à condition que la teneur en acide soit supérieure à 75%. Le trioxyde de soufre en excès dans l'oléum supprime l'eau de la réaction et aide à obtenir des rendements de produit supérieurs. Il est souvent difficile de séparer les sulfonates contenus dans le produit du mélange réactionnel. La liqueur mère issue de la séparation du produit représente un problème pour l'environnement, que le produit soit précipité par dilution ou par formation de sel après réaction avec une base [Sikdar & Howell, 1998 n°101].

Questions environnementales liées aux procédés de sulfonation
Air : Vapeurs acides (majoritairement de l'acide sulfurique) provenant de la réaction et du refroidissement. Agent de sulfonation n'ayant pas réagi provenant de son utilisation en excès pour conduire la réaction. Émissions de COV.
Eau : Eaux usées acides provenant du réacteur et eaux de nettoyage acides diluées (provenant du lavage du produit sur le filtre) qui demandent à être neutralisées. Filtrat de l'étape de séparation contaminé par de la matière première n'ayant pas réagi et par de l'acide.
Déchets : L'oléum est un agent d'oxydation extrêmement puissant générant des sous-produits goudronnés qui demandent à être éliminés.

2.1.7 Déshydrogénation

La déshydrogénation est le procédé selon lequel on supprime l'hydrogène d'un composé organique pour former un nouveau produit chimique (par exemple : pour convertir des composés saturés en composés insaturés). On utilise ce procédé pour produire des aldéhydes et des cétones par déshydrogénation d'alcools. Les principaux produits de ce procédé sont l'acétone, la cyclohexanone, la méthyl éthyl cétone (MEK, dénomination anglo-saxonne) et le styrène [USEPA, 1993 n°33].

La déshydrogénation est la partie la plus importante du procédé de « craquage », où les hydrocarbures saturés sont convertis en oléfines (voir procédé illustratif, Chapitre 7). Le procédé est appliqué aux charges de départ en hydrocarbures appropriées (comme le naphtha) pour produire de très importants volumes d'éthylène, de propylène, de butène et de butadiène, requis comme charges de départ dans l'industrie des produits chimiques. Le craquage peut être accompli par procédé catalytique ou thermique :

* Le craquage catalytique est une façon de convertir des fractions à point d'ébullition élevé en composés paraffiniques non linéaires saturés, en naphthènes et en composés aromatiques. La concentration en oléfines dans le flux du produit est très faible ; c'est pourquoi ce procédé est plus utile pour la préparation des combustibles.

* Les oléfines sont plus généralement produites par vapocraquage de fractions de pétrole. Un flux d'hydrocarbure est chauffé, mélangé avec de la vapeur puis, selon la charge de départ utilisée, chauffé de nouveau pour atteindre les premières températures de craquage de 600 à 650 °C. La conversion des hydrocarbures saturés en composés insaturés est hautement endothermique, c'est pourquoi des apports en énergie élevés sont nécessaires. Le craquage à haute température est également utilisé pour produire de l'essence de craquage à partir de gaz paraffiniques, des naphthas, des gasoils ou d'autres hydrocarbures.

Questions environnementales liées aux procédés de déshydrogénation
Air : Ce procédé produit d'importants flux d'événements riches en hydrogène, qui peuvent être utilisés

comme charge d'hydrogène dans d'autres procédés ou comme combustible. Les purges et les événements de gaz contiennent des hydrocarbures volatils qui doivent être récupérés et traités (opérations pouvant éventuellement être combinées à une production avantageuse d'énergie). Les incinérateurs de gaz acides peuvent générer des émissions de dioxyde de soufre. Les fours de craquage produisent des oxydes d'azote.

Eau : L'eau de refroidissement, la vapeur de dilution, l'eau de décokage, l'eau provenant des rejets de la torche sont les principaux flux de procédé qui nécessitent un traitement. Les flux d'eaux usées dotés d'une charge polluante élevée peuvent demander un prétraitement avant de pouvoir être acceptés dans une station d'épuration biologique. Les autres déchets liquides, comme l'anthracène (issu de la production d'éthylène par conversion de l'acétylène), peuvent être brûlés pour récupérer de l'énergie ou de la vapeur.

Déchets : Les bases et les amines utilisés lors de l'épuration de sulfure, les acides de nettoyage, les catalyseurs, les goudrons, les polymères, les huiles, la coke et les agents d'extraction (comme la N-méthyl-pyrrolidone) sont des exemples de déchets de procédé qui ne peuvent pas être recyclés.

2.1.8 Hydrolyse

L'hydrolyse consiste en la réaction d'un composé organique avec de l'eau, pour former au moins deux nouvelles substances. L'hydratation est la variante de ce procédé, où l'eau réagit avec un composé sans provoquer sa décomposition. Ces procédés sont utilisés dans la fabrication d'alcools (comme l'éthanol), de glycols (comme l'éthylène glycol ou le propylène glycol) et de l'oxyde de propylène. L'éthylène glycol est présenté dans le procédé illustratif du Chapitre 9.

Questions environnementales liées aux procédés d'hydrolyse

Air : En général, faibles émissions de COV provenant des réacteurs [USEPA, 1993 n°33].

Eau : Dans la plupart des cas, les produits de l'hydrolyse et de l'hydratation sont biodégradables.

2.1.9 Reformage

Le reformage est la décomposition (craquage) par la chaleur et la pression d'hydrocarbures gazeux ou de fractions de pétrole à faible indice d'octane. L'utilisation d'un catalyseur le rend plus efficace, mais ce procédé peut être accompli sans catalyseur.

Le reformage est principalement utilisé dans les raffineries pour augmenter l'indice d'octane des carburants. Les principales réactions en jeu dans ce procédé sont la déshydrogénation des cyclohexanes en hydrocarbures aromatiques, la déshydrocyclisation de certaines paraffines en composés aromatiques, et la conversion de chaînes droites en chaînes ramifiées (isomérisation). Ce procédé est également utilisé pour produire du gaz de synthèse à partir de méthane.

2.1.10 Carbonylation

La carbonylation (carboxylation) est la combinaison d'un composé organique avec du monoxyde de carbone. On l'utilise pour produire des aldéhydes et des alcools contenant un atome supplémentaire de carbone. L'acide acétique fait partie des principaux produits de cette réaction. L'hydroformylation (procédé « oxo ») est une variante de ce procédé : dans ce cas-là, les oléfines réagissent avec le monoxyde de carbone et l'hydrogène (« gaz de synthèse ») en présence d'un catalyseur au cobalt ou au rhodium (par exemple : dans la production de butanal (n-butyraldéhyde), d'alcool iso-octylique ou d'isodécanol) [USEPA, 1993 n°33]. Une description de la production d'alcool éthyloxylique est disponible dans la Section 3.4.1.

Questions environnementales liées aux procédés de carbonylation
Air : Ce procédé engendre typiquement d'importants flux de purge chauds contenant quelques COV ainsi que du CO ₂ , du CO, du H ₂ et d'autres composés non-COV. Les gaz résiduels sont récupérés et utilisés comme combustible ou brûlés à la torche [USEPA, 1993 n°33].
Eau : Les métaux lourds (du catalyseur) doivent être retirés des eaux résiduelles avant traitement biologique.
Déchets : Catalyseurs usés.

2.1.11 Oxyacétylation

L'oxyacétylation consiste en l'ajout d'oxygène et d'un groupement acétyl à une oléfine pour produire un ester d'acétate insaturé. Ce procédé est utilisé pour produire de l'acétate de vinyle à partir d'éthylène, d'acide acétique et d'oxygène.

2.1.12 Nitration

La nitration implique le remplacement d'un atome d'hydrogène (dans un composé organique) par un ou plusieurs groupes nitro (NO₂). La génération de sous-produits est difficile à éviter du fait des températures de réaction élevées et de l'environnement extrêmement oxydant, même si de nombreuses réactions de nitration sont conduites à faible température pour des raisons de sécurité. Les nitrations peuvent être menées sur des aliphatiques (nitroparaffines par exemple) mais la nitration la plus importante du point de vue commercial est celle des composés aromatiques (par exemple : les explosifs et les propulseurs tels que le nitrobenzène et les nitrotoluènes). Ce procédé est opéré sur de l'acide nitrique ou, dans le cas des nitrations aromatiques, sur un mélange d'acides nitrique et sulfurique. La nitration est utilisée au cours de la première étape de la production de toluène-diisocyanate (TDI) (voir procédés illustratifs du Chapitre 13).

Questions environnementales liées aux procédés de nitration [Sikdar & Howell, 1998 n°101]
Air : Vapeurs acides (acide nitrique ou sulfurique majoritairement) provenant de la réaction et du refroidissement. Agent de nitration non utilisé provenant de l'utilisation d'un excès pour conduire la réaction. Émissions de COV. Flux gazeux riches en oxydes d'azote.
Eau : La nitration aromatique peut produire d'importantes quantités de déchets de mélange sulfonitrique qui exigent d'être neutralisés et évacués ou récupérés (par distillation par exemple) et réutilisés. Les produits et sous-produits de ce procédé sont généralement peu biodégradables et toxiques, c'est pourquoi il convient de mettre en place des mesures telles que l'extraction ou l'incinération des déchets aqueux.

2.1.13 Séchage

Le séchage chimique consiste en une réaction de décomposition pendant laquelle l'expulsion de l'eau forme un nouveau composé. Le principal produit de ce procédé, l'urée, est formé par séchage du carbamate d'ammonium.

2.1.14 Ammoniolyse

L'ammoniolyse désigne le procédé de formation des amines par l'utilisation de l'ammoniac et des amines primaires et secondaires, en tant qu'agents d'amination. Parmi les réactions ammoniolytiques, on trouve aussi l'hydroammoniolyse, au cours de laquelle des amines sont formées à partir de composés carbonyliques, grâce à l'utilisation d'un mélange ammoniac-hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation. Les quatre principaux types de réaction ammoniolytique sont [USEPA, 1993 n°33] :

- la décomposition double (le NH_3 est clivé en NH_2 , qui devient alors partie intégrante de l'amine, tandis que l'atome H réagit avec un radical qui est substitué)
- le séchage (l'ammoniac sert d'hydrant pour produire de l'eau et des amines)
- l'addition simple (les deux fragments de la molécule $\text{NH}_3 - \text{NH}$ et H – deviennent partie intégrante de la nouvelle amine)
- l'activité multiple (l'ammoniac réagit avec les composés aminés pour former des amines secondaires et tertiaires).

Les principaux produits de l'ammoniolyse sont l'acide carbamique, les éthanolamines et les alkylamines.

Questions environnementales liées aux procédés d'ammoniolyse
Air : Dans la production d'éthanolamines, la formation de COV provenant des réacteurs est faible, même si la distillation produit des gaz résiduels. Le dégagement gazeux contenant de l'ammoniac ou des amines est lavé ou incinéré afin d'éviter tout problème d'odeur. L'acide cyanhydrique et l'acétonitrile se forment au cours de la production d'acrylonitrile, l'acide cyanhydrique pouvant être récupéré.
Eau : L'ammoniac n'ayant pas réagi peut être récupéré dans les effluents alcalins par stripping puis recyclé pour être réutilisé dans le procédé. L'ammoniac restant dans l'effluent peut être neutralisé grâce à de l'acide sulfurique (ce qui produit un précipité de sulfate d'ammonium utilisable comme engrais) ou traité biologiquement. Les eaux usées contenant des impuretés comme le méthanol et les amines peuvent être éliminées par incinération ou par traitement biologique.
Déchets : Les déchets solides issus des résidus du laveur sont incinérés. Catalyseurs usés.

2.1.15 Condensation

La condensation est la réaction chimique au cours de laquelle deux molécules ou plus se combinent et évacuent de l'eau, un alcool ou un autre composé à faible poids moléculaire. Chacun des réactifs représente une partie du composé dissocié. Il existe un certain recouvrement avec les réactions d'addition étant donné que l'étape initiale de la condensation est aussi une addition. La condensation est utilisée dans la production d'anhydride acétique, de diphenol A, de phénol, d'acétone [USEPA, 1993 n°33] et d'éthylhexanone.

Questions environnementales liées aux procédés de condensation
Air : Les émissions provenant du réacteur sont généralement faibles et sont habituellement abbattues au sein de l'unité de combustion. Les opérations de distillation peuvent être source d'émissions.
Eau : Les réactions de condensation produisent en général peu d'eaux usées, les effluents se composent essentiellement de l'eau produite par la réaction lorsque le recyclage suivant la séparation de phase n'est pas possible. L'effluent est composé de composants à point d'ébullition élevé (produits / sous-produits de condensation), généralement dotés d'une biodégradabilité faible ou médiocre, et de composants à point d'ébullition bas (édults), dotés d'une meilleure biodégradabilité.

2.1.16 Désalkylation

L'hydrodésalkylation du toluène (HDA ou TD) est décrite dans le procédé illustratif consacré aux composés aromatiques.

2.1.17 Ammoxxydation

La production d'acrylonitrile (voir procédés illustratifs du Chapitre 11) est un procédé important basé sur l'ammoxxydation. Le procédé acrylonitrile implique l'oxydation en phase gazeuse des oléfines avec de l'ammoniac, en présence d'oxygène et de vanadium, ou de catalyseurs au molybdène.

2.2 Opérations unitaires

Les opérations unitaires traitent principalement du transfert physique d'énergie et de matières entre les six combinaisons d'états possibles (c'est-à-dire gaz-gaz, gaz-liquide, gaz-solide, liquide-liquide, liquide-solide, solide-solide). Tous les procédés unitaires ne disposent pas d'un large éventail d'applications et l'USEPA a découvert que la majorité des émissions provenant de procédés de COGV est générée par un nombre réduit d'opérations unitaires (Tableau 2.3)

Opération unitaire	Fréquence d'utilisation	Contribution estimée au total des émissions provenant de procédés unitaires (%)	Contribution cumulée aux émissions atmosphériques (%)
Absorption	475	58,1	58,1
Épuration/nettoyage	543	27,9	86,0
Distillation	3651	10,4	96,4
Séchage	251	3,3	99,7
Filtration	120	0,1	99,8
Extraction	110	0	99,8
Décantation	24	0	99,8
Cristallisation	144	0	99,8
Autre séparation	384		
Refroidissement	146		
Évaporation	127		
Échange d'ions	120		
Dilution	71		
Mixage/mélange	56		

Remarque 1 : Le tableau a été conçu en 1980. L'USEPA ne dispose d'aucune donnée plus récente.
Remarque 2 : Le tableau ne prend pas en compte les autres questions environnementales (comme les effets croisés ou l'énergie).

Tableau 2.3 : Opérations unitaires utilisées dans la production de 140 composés organiques USEPA 450380023 (1980), rapportées de [CEFIC, 1999 n°17]

Les réactions utilisées dans la production de COGV ne parviennent jamais à une sélectivité parfaite du produit cible, c'est pourquoi la séparation des déchets et des produits au cours des opérations unitaires est extrêmement importante. De nombreux procédés de production nécessitent de séparer les substances individuelles du mélange liquide homogène ou de fractionner complètement ces mélanges en composants. On peut généralement distinguer les catégories de séparation suivantes :

- la séparation liquide-vapeur (par distillation, évaporation, **stripping** vapeur/gaz)
- la séparation liquide-liquide (par extraction, décantation, centrifugation, contact multi-étape)
- la séparation solide-liquide (par centrifugation, filtration, sédimentation, séchage, cristallisation)
- la séparation solide-gaz (par filtration)
- la séparation solide-solide (criblage, séparation électrostatique, gravité, flottation).

L'application de ces opérations unitaires dans l'industrie chimique est déterminée par les propriétés physiques et chimiques des substances utilisées. L'impact environnemental de ces différentes opérations varie selon les conditions dans lesquelles ces opérations sont menées (par exemple, la distillation sous vide génère moins d'émissions que la distillation effectuée sous haute pression, mais peut comporter plus de points sources d'émissions dans l'eau ou atmosphériques). Les opérations unitaires de séparation peuvent avoir un impact sur l'environnement car leur efficacité est rarement de 100 % (par exemple des

produits sont perdus dans le flux du rejet) et introduisent souvent de nouvelles matières exigeant une récupération / un traitement (solvant ou eau de lavage par exemple).

Un résumé de l'application des techniques de séparation est disponible dans le Tableau 2.4. Ce tableau est suivi de quelques brèves notions concernant les opérations unitaires les plus importantes du point de vue de l'environnement ainsi que d'indications sur les principales questions environnementales qui leur sont associées.

Technique	Principe de séparation	Application
Distillation fractionnée	Différents points d'ébullition	Matières de base, intermédiaires et produits finaux
Distillation extractive	Différentes polarités	Séparation des insaturés parmi les saturés
Extraction liquide-liquide	Différentes polarités	Séparation des composés aromatiques parmi les composés non aromatiques
Techniques de tamis moléculaire	Différents diamètres de molécules	Séparation des n-alcènes et des hydrocarbures ramifiés et cycliques
	Différentes polarisabilités de molécules	Séparation des n-alcènes et des n-alcanes ; séparation du p-xylène et du m-xylène
Cristallisation	Différentes solubilités	Recristallisation pour purification
	Différents points de fusion	Séparation du p-xylène au sein du m-xylène

Tableau 2.4 : Applications d'une sélection de techniques de séparation
Griesbaum dans [CITEPA, 1997 n°47]

2.2.1 Absorption

L'absorption désigne l'incorporation d'une substance au sein de la structure interne d'une autre substance, le plus souvent d'un gaz au sein d'un solvant liquide. L'absorption est une opération unitaire appliquée à la production de produits chimiques mais aussi à la protection de l'environnement, dans le cadre de l'abatement des émissions de gaz (on l'appelle alors aussi lavage ou épuration). L'interaction du solvant et des matières absorbées peut être de nature chimique ou physique. Dans l'absorption physique, les molécules gazeuses sont polarisées mais restent inchangées. La concentration des gaz dissous dans le solvant augmente proportionnellement à la pression partielle des gaz. Dans l'absorption chimique, ces gaz sont également convertis. Les réactions et les conversions entre les phases liquides et gazeuses sont beaucoup plus lentes que les réactions apparaissant dans les mélanges monophasiques. C'est pourquoi des volumes de réaction relativement importants sont nécessaires dans les installations d'absorption gazeuse. Une installation d'absorption comprend en général une colonne munie de dispositifs internes permettant l'échange de matières et de chaleur, au sein desquels l'alimentation en gaz se fait à contre-courant de l'absorbant généré. Les dispositifs internes conduisent les flux liquides et gazeux et permettent d'étendre la surface de contact entre les deux phases. Différentes conceptions sont utilisées : les plaques d'absorption sont les plus fréquentes, le remplissage en vrac et le remplissage structuré le sont moins.

Questions environnementales liées aux procédés d'absorption

Air : Le gaz purifié est prélevé en haut de la colonne et de préférence réutilisé dans le procédé. Si la réutilisation n'est pas faisable, le flux gazeux peut nécessiter un abatement supplémentaire (par incinération par exemple).

Eau : L'absorbant chargé du composant éliminé (ce que l'on appelle communément l'absorbat) quitte le fond de la colonne et est régénéré par désorption. Le solvant peut être récupéré (pour réduire les déchets et réduire les coûts de matières premières). L'eau est souvent utilisée comme solvant. Les polluants peuvent être éliminés (par exemple par distillation de vapeur, adsorption sur charbon actif ou extraction) afin de permettre une réutilisation dans le procédé. L'eau qui ne peut pas être réutilisée est généralement traitée biologiquement. Dans certains cas, l'absorbat-même est un produit commercial ou intermédiaire (par exemple : solutions d'acide chlorhydrique utilisées dans l'épuration des gaz acides).

2.2.2 Distillation

La distillation est la méthode industrielle de séparation de phases la plus utilisée. La distillation désigne l'évaporation partielle d'une phase liquide suivie de la condensation de la vapeur produite. Cette opération sépare le mélange de départ (l'alimentation) en deux fractions de différentes compositions : la vapeur condensée (le condensat ou distillat), qui est enrichie des composants les plus volatiles, et une phase liquide résiduelle (le produit distillé) qui est dépourvu de composés volatiles. Il existe plusieurs sous-catégories dans la distillation, qui dépendent [USEPA, 1993 n°33] :

- * du mode de fonctionnement (continu ou discontinu)
- * de la pression utilisée (sous vide, atmosphérique ou sous pression)
- * du nombre d'étapes de distillation (simple ou multi-étape)
- * de l'introduction de gaz inertes (par exemple de vapeur, pour faciliter la séparation)
- * de l'utilisation de composés supplémentaires visant à faciliter la séparation (distillation azeotropique et extractive).

La distillation simple ne peut régler qu'un nombre limité de problèmes de séparation. Elle n'est pas applicable aux charges d'alimentation contenant des composants dotés de températures d'ébullition similaires. Son rendement peut être augmenté en étendant la surface de contact ou en mettant en contact les phases liquides et gazeuses. Les colonnes de rectification permettent un transfert de masse intensif grâce à un contact répété, à contre courant, entre les flux gazeux et liquides, au cours d'étapes multiples. Les colonnes de rectification sont de conception à plateaux (ou assiettes) ou à garnissage et peuvent comprendre jusqu'à 100 étapes de distillation. La structure interne permet de disposer d'une importante surface de contact de transfert de masse, constamment régénérée. On maximise la zone de contact du transfert de masse en s'assurant que le garnissage de la colonne est entièrement mouillé. La chaleur est nécessaire en bas de la colonne de distillation, afin de faire évaporer la charge d'alimentation. Quant à l'énergie de condensation, elle est nécessaire en haut de la colonne. L'énergie de condensation est souvent transférée via de l'eau ou de l'air de refroidissement, ce qui peut offrir une opportunité de récupération de l'énergie.

Questions environnementales liées aux procédés de distillation

Les colonnes de distillation peuvent contribuer aux émissions de trois façons différentes : en laissant des impuretés dans le produit ; par la formation de polymère dans l'alambic, due à une température trop élevée ; ou du fait d'une condensation inadéquate [Nelson, 1992 n°45].

Air : Les gazeux provenant de la distillation peuvent contenir des matières organiques volatiles sous forme de vapeur ou de gouttelettes/brouillard entraîné, même si ce phénomène peut être réduit par l'utilisation de zones de condensation supplémentaires. Les substances non condensables (comme l'oxygène, l'azote, le dioxyde de carbone et les composés organiques à point d'ébullition) ne sont généralement pas refroidies à leur température de condensation et s'échappent du condenseur. Dans le procédé de distillation, les points d'émission sont généralement les suivants : condenseur, accumulateur, fosses pour eau condensée, éjecteur vapeur, pompe à vide et soupape de sûreté à pression. Le volume total de gaz émis lors d'une distillation dépend des éléments suivants [USEPA, 1993 n°33] : fuites d'air de la colonne (accrues en cas de pression réduite et de taille augmentée), volume du gaz porteur inerte, gaz dissous dans l'alimentation, efficacité / fonctionnement du condenseur ou des autres équipements de récupération et propriétés physiques des composants organiques.

Eau : Selon le point d'ébullition des différents composants, les effluents peuvent provenir de résidus

aqueux du bas de la colonne ou du haut de celle-ci après la condensation. Les écoulements dépendent du rendement du procédé de distillation ainsi que des étapes supplémentaires de séparation de phase (de préférence condensation fractionnée de l'effluent du haut, stripping des résidus du bas).

Déchets : Les résidus hautement concentrés dans le bas de l'alambic sont souvent incinérés si la récupération des composés organiques n'est pas possible.

2.2.3 Extraction

L'extraction est le procédé de séparation liquide-liquide le plus utilisé dans l'industrie chimique. On l'utilise surtout dans le cas où la distillation directe et les autres méthodes de séparation sont inefficaces ou trop coûteuses. Voici les utilisations les plus fréquentes de ce procédé :

- * séparation des composants dotés de points d'ébullition similaires (par exemple : séparation des composés aromatiques et des hydrocarbures)
- * séparation des composés à point d'ébullition élevé des solutions aqueuses
- * séparation des mélanges à points d'ébullition élevés
- * séparation des composés thermosensibles
- * séparation des mélanges azéotropiques (extraction de l'acide acétique en milieu aqueux par exemple)
- * séparation des polluants dans le cadre de la réduction des flux d'eaux usées.

Pour pouvoir extraire une substance, il convient d'ajouter un solvant d'extraction pour former une seconde solution en phase liquide. En règle générale, la substance recherchée est ensuite séparée du solvant par distillation, puis le solvant est recyclé. Parfois, l'action sélective du solvant est utilisée en association avec une distillation (distillation extractive ou distillation azéotropique) par exemple lors de la fabrication de composés aromatiques légers extrêmement purs. Les solvants d'extraction comme le diméthylsulfoxyde, les morpholines, le sulfolane et le diéthylène glycol, sont très utilisés dans la production de composés aromatiques. La N-méthyl-pyrrolidone, le diméthylformamide et l'acétonitrile sont également des solvants importants, en particulier dans l'extraction et la séparation des butènes et des butadiènes. Différents types de mélangeurs-décanteurs, d'extracteurs centrifuges et de colonnes sont utilisés comme moyens d'extraction. Dans tous ces équipements, l'injection de la phase légère se fait par le bas de la colonne et le retrait de la phase lourde par le haut. La différence de densité provoque la montée de la phase légère à travers la phase lourde et la réalisation du transfert de masse entre les deux phases.

Questions environnementales liées aux opérations d'extraction

Eau : L'agent d'extraction (raffinat) est généralement recyclé et seule une faible quantité de déchets liquides est formée. Si l'eau est utilisée comme solvant, elle peut ensuite être traitée biologiquement, une fois que tous les composants de déchet très concentrés ont été éliminés. D'autres agents d'extraction peuvent exiger une incinération.

2.2.4 Séparation des solides

Les séparations solide-liquide et solide-gaz sont importantes dans l'industrie dans le cadre de la finition du produit et de la réduction des émissions atmosphériques de particules. Les applications dans le cadre de la finition du produit comprennent la séparation de catalyseurs hétérogènes d'un flux de produit ou la séparation de produits solides, de sous-produits solides et d'intermédiaires solides (par exemple : sulfate d'ammonium dans le procédé acrylonitrile ou composés aromatiques BTX à basse température). Les cyclones, les filtres en tissu (à manche), les filtres en céramique, les dispositifs humides de récupération, les dépoussiéreurs électrostatiques, les dispositifs de séparation des poussières et les laveurs de type Venturi à haute efficacité sont les principaux dispositifs de séparation solide-gaz. La centrifugation, la filtration, la sédimentation et la clarification sont les principales techniques de séparation solide-liquide. Le choix de la technique utilisée dépend :

- * des caractéristiques des particules et du flux de gaz porteur
- * des facteurs du procédé comme la température et la pression, et
- * des facteurs opérationnels comme l'espace au sol disponible et la hauteur de plafond.

Questions environnementales liées aux opérations de séparation des solides

Déchets : Il est souvent possible de réutiliser les solides récupérés grâce à des dispositifs d'isolement. Cependant, ils sont souvent réutilisés pour des applications de niveau inférieur.

2.2.5 Adsorption

L'adsorption est l'accumulation physique de matière (en général un gaz ou un liquide) sur la surface d'un adsorbant solide. Les procédés industriels d'adsorption sont utilisés pour retirer certains composants présents en phase mobile (air ou eau par exemple) ou pour séparer des mélanges. Ses applications peuvent être liées à la production ou aux techniques d'abatttement associées à celle-ci et peuvent comprendre l'élimination d'eau présente dans des gaz ou l'élimination de composés organiques contenus dans les flux d'air ou dans les gaz de combustion. Les meilleurs adsorbants sont définis par un nombre important de pores de différentes tailles. C'est la raison pour laquelle le charbon actif, les zéolites, le gel de silice et l'oxyde d'aluminium sont, d'un point de vue commercial, les plus importants. Les zéolites (tamis moléculaires) disposent d'une disposition de micropores très réduite et adsorbent de préférence des matières polaires ou polarisables (comme l'eau ou le dioxyde de carbone). Au contraire, le charbon actif est doté d'un caractère hydrophobe et convient particulièrement bien à l'élimination des substances organiques.

Questions environnementales liées aux opérations d'adsorption
Air : Emissions gazeuses créées par la désorption au cours de la régénération de l'adsorbant.
Déchets : Adsorbants usés ne pouvant plus être régénérés.

2.2.6 Condensation

Les composés provenant de mélanges gazeux peuvent être séparés en liquides (ou en solides) par condensation fractionnée. Le produit recherché dans ce procédé peut être le gaz résiduel ou le condensat. La température, la pression partielle des substances condensées et leur pression de vapeur sont liées. La récupération de 100 % des substances condensées est impossible, quelle que soit la température, lorsque des matières inertes sont présentes avec les substances condensées. La condensation peut être utilisée pour séparer les produits des flux de déchets et permet souvent de réutiliser des charges de départ de valeur ou des solvants dans le procédé de production. La condensation des espèces volatiles est également utilisée pour réduire les émissions de polluants atmosphériques, mais ceci peut nécessiter l'utilisation d'une condensation cryogénique pour atteindre les niveaux réduits d'émission recherchés.

Questions environnementales liées aux opérations de condensation
Air : Composants résiduels non condensés.
Eau : La condensation ne génère pas d'eaux usées, mais les produits condensés peuvent constituer des eaux usées.
Déchets : La condensation ne génère pas de déchets, mais les produits condensés peuvent constituer des déchets.

2.3 Équipements et infrastructures des procédés

Chaque site de production de COGV dispose d'une infrastructure complète reliant entre elles les unités de production (voir Figure 2.1). Même si elle n'est pas directement impliquée dans les procédés de production, l'infrastructure fournit le matériel et les services (utilités) nécessaires pour assurer le bon fonctionnement, de façon sûre et sans porter préjudice à l'environnement. Les sections suivantes offrent une brève description des réacteurs principaux et de l'infrastructure du procédé.

2.3.1 Réacteurs

Les réacteurs constituent généralement le noyau opérationnel du procédé car ils sont en charge de la conversion des matières premières en produits. Il existe une grande variété de types de réacteurs et les conceptions sont spécifiques à chaque procédé, mais on peut établir une classification générale selon les critères suivants [Theodore & McGuinn, 1992 n°37] :

- * Mode de fonctionnement (continu ou discontinu). A quelque exception près, les procédés de COGV utilisent des réacteurs continus.
- * Phase de réaction. Les procédés unitaires peuvent être menés comme des réactions catalysées de façon hétérogène au cours desquelles les réactifs gazeux entrent en contact avec un catalyseur solide pour former des produits gazeux. Ceci a l'avantage d'éviter un mélange produit / catalyseur ou produit / solvant, mais présente des inconvénients car la charge est souvent utilisée en forte dilution et l'on obtient alors des conversions faibles. Les réactions gaz-liquide jouent également un rôle important dans certains procédés unitaires, en particulier dans les oxydations et les chlorations, et peuvent être conduites dans de nombreux réacteurs tels que des réacteurs à agitation continue, des réacteurs à pistons (par exemple pour l'oxydation de l'éthylène en éthanol) ou des réacteurs à bulles en colonne.
- * La géométrie du réacteur. La configuration des courants et la façon dont les phases entrent en contact. Voici quelques configurations typiques de réacteur :
 - tubulaire à lit fixe (par exemple pour l'oxydation de l'éthylène à l'éthanol grâce à un catalyseur acide)
 - multitube à lit fixe (par exemple pour l'oxydation de l'éthylène en oxyde d'éthylène grâce à un catalyseur argent)
 - lit fluidisé (par exemple pour l'ammoxydation du propylène en acrylonitrile).

Les réacteurs sont généralement en acier ou en acier au carbone vitrifié. Cependant, la conception du réacteur prend toujours en compte les facteurs suivants [Theodore & McGuinn, 1992 n°37] :

- la chimie (les cinétiques de réaction déterminent le temps de séjour nécessaire pour atteindre le degré nécessaire de conversion)
- le transfert de masse (le taux de diffusion des espèces réactives)
- le transfert de chaleur (l'élimination ou l'ajout de chaleur de réaction)
- la protection de la santé, la sécurité et l'environnement (la prévention des émissions par la maîtrise du procédé).

Dans des conditions normales de fonctionnement, il existe 5 sources majeures de production de déchets provenant des réacteurs [Smith & Petela, 1991 n°46] :

- * une réaction primaire entre les charges de départ
- * une réaction secondaire consécutive à la réaction primaire
- * des impuretés dans les charges de départ
- * une dégradation ou une perte du catalyseur au cours du nettoyage
- * une incapacité à recycler la charge de départ n'ayant pas réagi pour la réutiliser dans le réacteur.

Les effluents proviennent rarement directement des réacteurs et, dans la plupart des cas, la principale charge polluante résulte des opérations unitaires de séparation.

Les émissions atmosphériques provenant des réacteurs peuvent provenir [USEPA, 1993 n°33] :

- * des émissions directes dans le procédé du réacteur provenant des réacteurs en phase liquide
- * des rejets provenant des dispositifs de récupération alimentant en flux les réacteurs en phase liquide (qui permettent la récupération de matières premières, de produits et de sous-produits)

- * des émissions du procédé provenant de réacteurs de phase gazeuse (aussi bien après le dispositif primaire que le secondaire de récupération de produit)
- * des gaz d'échappement provenant des dispositifs de combustion de tous les flux cités ci-dessus
- * des pertes fugaces provenant des joints d'agitateur, des joints de pompe de circulation, des soupapes de sécurité, des brides, des tiges de soupape, etc.

Les réacteurs sont alimentés par des orifices d'entrée (permettant l'ajout de réactifs chimiques ou la création d'atmosphères de réaction inertes) et des orifices de sortie (permettant l'élimination de produits, de déchets et pour les purges d'urgence). Il existe également des points d'accès qui permettent de mesurer les conditions de la réaction et de procéder aux activités d'entretien, mais qui permettent également à l'agitateur de mélanger entièrement les réactifs. Ces connections représentent les points de perte potentiels ; aussi leur nombre doit être minimisé [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°6].

Les réacteurs sont aussi souvent alimentés par **une sorte d'échangeur** de chaleur interne ou externe permettant un contrôle de la température par réchauffement et/ ou refroidissement. Le réacteur peut être isolé afin d'atténuer les fluctuations de température et de réduire les pertes d'énergie.

La vidange et le nettoyage des réacteurs représentent une source potentielle de pertes, qui peuvent être réduites : en réduisant les obstructions internes, en installant la vidange au point le plus bas et en concevant des orifices d'entrée coudés retournant dans le réacteur. Ces mesures sont complétées par des pratiques opérationnelles qui consistent par exemple à maintenir le système chaud pour faciliter le drainage, à utiliser le nettoyage à la vapeur et à planifier les campagnes de production (le cas échéant) afin de minimiser les changements de produit.

2.3.2 Réduction des émissions

Les dispositifs de réduction des émissions sont les éléments les plus importants de l'infrastructure du site. Il existe une grande variété de techniques de maîtrise de la pollution en fin de cycle pour les déchets gazeux, liquides et solides. Nombre d'entre elles sont couramment utilisées dans l'industrie des produits chimiques. Ces techniques font l'objet de documents spécialisés, plutôt que d'être décrites de façon répétée dans tous les BREF traitant de l'industrie des produits chimiques. Des informations détaillées concernant les techniques de **réduction** des émissions sont principalement disponibles dans le BREF intitulé « Traitement et gestion des eaux usées et des gaz résiduels dans l'industrie des produits chimiques ». Des informations se rapportant à ce sujet sont également disponibles dans les BREF « Récupération et évacuation des déchets dangereux » et « Incinération des déchets ».

L'application des technologies de réduction des émissions dépend amplement de la situation spécifique du site et doit donc être évaluée au cas par cas. Étant donné que les flux gazeux et liquides proviennent forcément d'un procédé (i.e. des techniques de prévention ont été entièrement mises en pratique), l'objectif est de développer au maximum le nombre de points d'émissions récupérés et redirigés vers des unités de traitement appropriées. Beaucoup de grands sites utilisent des dispositifs centralisés de traitement environnemental des eaux usées et des gaz résiduels (même si les gaz résiduels sont souvent plus difficiles à récupérer et donc moins adaptés à un traitement centralisé). Les unités centralisées de traitement permettent des économies d'échelle lors de l'installation et de l'exploitation des installations de traitement, et permettent d'amortir les fluctuations chimiques et hydrauliques contenues dans les charges d'effluents, améliorant ainsi la stabilité de la performance. Ceci peut aussi présenter un avantage direct lié à l'association des flux d'effluents (par exemple : association de flux d'eaux usées contenant de l'azote avec des flux pauvres en azote pour faciliter le traitement biologique). Cependant, les installations centralisées de traitement doivent fournir de véritables avantages et pas uniquement diluer les polluants avant leur sortie.

Les flux traités provenant d'unités de réduction des eaux usées et des gaz résiduels doivent être émis de façon à être répartis de manière satisfaisante dans l'environnement récepteur et ainsi ne pas causer de dommage. Il convient tout particulièrement de s'assurer que les évents sont situés à une hauteur adaptée, en prenant en compte la météorologie locale, la topographie, les bâtiments adjacents et les échappements d'autres évents. Ce BREF ne fournit aucune information sur la dispersion dans l'environnement des échappements. Si des informations supplémentaires sont nécessaires, il convient de consulter la documentation de référence.

La plupart des technologies de réduction comportent un certain degré de transfert de polluant entre les divers milieux environnementaux. Il convient de porter une certaine attention à l'impact global afin de s'assurer que les nuisances ne soient pas transférées vers d'autres compartiments environnementaux.

L'utilisation d'une procédure d'évaluation intégrée ainsi qu'un approfondissement peuvent présenter un intérêt. Le BREF horizontal sur « Effets croisés et les aspects économiques » propose une discussion plus poussée à ce sujet.

2.3.3 Approvisionnement énergétique

De nombreuses réactions et séparations utilisées dans les procédés de COGV exigent une quantité significative d'énergie. La source d'énergie dépend des exigences du procédé et de la disponibilité locale. De nombreux exploitants sous-traitent l'approvisionnement énergétique à des tiers ou utilisent les installations centralisées présentes dans de nombreux sites. Les sources principales sont les fours de transfert à chauffage direct, les chaudières à vapeur, la production d'énergie dans les turbines et l'échange de chaleur (avec un produit ou une matière première plus chaud). Des informations supplémentaires sur les unités de combustion telles que les chaudières et les turbines à gaz sont disponibles dans le BREF « Grande installation de combustion » [EIPPCB, Avant-projet n°127].

Les fours du procédé constituent la première source de chaleur dans de nombreux procédés chimiques endothermiques et sont généralement chauffés au gaz ou grâce à des combustibles liquides. Les fours du procédé sont souvent des réacteurs chimiques et consomment de l'énergie. Tout comme les échangeurs de chaleur, ils sont considérés comme des équipements d'exploitation.

La vapeur est généralement produite par les chaudières à vapeur ou dans les unités de cogénération. L'énergie provenant des chaudières est distribuée dans toute l'installation par le biais d'un agent de transfert de chaleur (en général la vapeur, mais parfois l'eau ou l'huile). Les grands complexes de production chimique disposent en général de vapeur à plusieurs niveaux énergétiques (pression élevée, moyenne et/ou faible). La chaleur est introduite dans le procédé de façon directe (par injection de vapeur par exemple) ou indirecte par une installation d'échange de chaleur (en règle générale, par un système de plaques ou de tubes). Le condensat provenant de l'utilisation de la vapeur devra disposer de son propre système de récupération et de réinjection dans la chaudière.

Les équipements comme les pompes, les mélangeurs, les compresseurs et l'éclairage nécessitent une alimentation électrique. L'énergie peut être produite sur site ou achetée mais la tendance, dans l'industrie chimique, est d'associer production d'énergie et production de vapeur dans les unités de cogénération. Les unités de cogénération répondent au besoin de vapeur et d'électricité et présentent une efficacité énergétique globale très élevée. Elles permettent également de réduire la dépendance aux approvisionnements énergétiques externes, et peuvent même produire un surplus d'énergie pour l'accumulateur. Les unités de cogénération produisent de meilleurs résultats lorsque le rapport chaleur/énergie est d'au moins 1:1, et dans le cas où au moins 6 000 heures d'énergie par an sont nécessaires [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°7]. Cependant, la dépendance aux approvisionnements énergétiques externes augmente lorsque les unités de cogénération sont construites et exploitées par un tiers.

2.3.4 Refroidissement

En règle générale, les systèmes de refroidissement sont uniquement adoptés lorsque la formation de chaleur résiduaire a déjà été réduite et que toutes les possibilités de réutilisation de la chaleur ont été épuisées. L'application de cette intégration de chaleur permet d'économiser une quantité considérable d'énergie et d'en réduire les émissions associées. L'élimination de la chaleur dans les procédés exothermiques est essentielle pour la maîtrise du procédé et pour des raisons de sécurité. Le refroidissement peut également être nécessaire pour créer les conditions idéales dans certaines étapes du procédé (par exemple lors de la liquéfaction de composés à point d'ébullition bas) [InfoMil, 2000 n°83]. La quasi-totalité des installations de COGV dispose d'un système complet de refroidissement, utilisant la plupart du temps l'eau comme moyen de refroidissement, même si l'utilisation du refroidissement par air est de plus en plus fréquente. Pour les refroidissements en dessous de 20 °C environ, il convient d'utiliser d'autres moyens de refroidissement (comme l'ammoniac, les hydrocarbures ou le dioxyde de carbone).

Les systèmes de refroidissement comportent, en règle générale, un échangeur thermique utilisé pour réduire la chaleur au sein du procédé, un agent de transfert de chaleur et un mécanisme de dissipation de la chaleur dans l'environnement. On dispose d'une grande variété de technologies de refroidissement. Celles-ci étant communément utilisées dans l'industrie, elles font l'objet d'un BREF horizontal détaillé et spécialisé, intitulé « Systèmes de refroidissement ». L'application des systèmes de refroidissement dépend amplement des conditions spécifiques du site et doit donc être évaluée au cas par cas, en se basant

sur les principes du BREF horizontal pour établir quels sont les besoins en refroidissement. Pour ce faire, on étudie principalement les éléments suivants :

- * pertes potentielles de matières du procédé, qui dépendent fortement de l'efficacité des systèmes de refroidissement utilisés pour la condensation
- * consommation de ressources (eau, air, énergie, substances chimiques)
- * émissions dans l'eau (produits chimiques et chaleur), émissions atmosphériques, nuisances sonores, formation de panaches et de déchets
- * risques
- * pollution provenant d'événements spécifiques (démarrages/arrêts) ou d'incidents
- * effets de la conception du procédé et des équipements, de la matière et de l'entretien
- * démantèlement des installations.

En général, les tours de refroidissement par évaporation d'eau sont conçues de façon à ce que les panaches de condensation n'atteignent pas le sol, étant donné que cela pourrait causer des nuisances (perte de luminosité, visibilité réduite, routes verglacées) et entraîner une pollution (par des biocides ou des micro-organismes). La contamination des fluides de procédé dans les circuits de refroidissement est contrôlée grâce à un paramètre d'indication adapté (comme la conductivité), et des alarmes de températures sont réglées pour signaler toute surchauffe.

2.3.5 Réfrigération

La réfrigération, souvent assurée par une installation centralisée sur le site, est utilisée dans les procédés au sein desquels des températures inférieures à celles obtenues grâce à l'eau de refroidissement sont requises. Les chlorofluorocarbones (CFC) et les substances intermédiaires telles que les hydrochlorofluorocarbones (HCFC) ne sont plus utilisés dans les nouveaux systèmes de réfrigération. La source de refroidissement est distribuée dans tout le site via l'utilisation d'eau réfrigérée (pour un abaissement des températures jusqu'à environ 10 °C) ou de saumure (jusqu'à -30 °C) [Theodore & McGuinn, 1992 n°37]. Des mesures sont prises afin de minimiser la perte de réfrigérants au niveau des pompes, des joints de tuyauterie, etc. Des systèmes localisés de détection, tels que les programmes de détection et de réparation des fuites (LDAR) peuvent être utilisés pour repérer d'éventuelles pertes fugaces.

2.3.6 Stockage et manipulation

Les émissions peuvent provenir du stockage des matières premières, des intermédiaires, des produits et des déchets dans des conditions de fonctionnement normales ou au cours d'accidents. Les substances stockées peuvent être des gaz, des liquides ou des solides et les cellules de stockage peuvent se présenter sous diverses formes : ballons, grands récipients pour vrac (GRV) ou réservoirs. Les émissions peuvent également avoir lieu lors du transport des matières depuis ou vers les cellules de stockage.

Tout comme les principales unités de fonctionnement, le stockage est sujet à des risques de surpression, de fuite ou de défaillance de l'équipement. Des études sur risques et l'opérabilité (HAZOP) sont menées sur les installations de stockage et de manipulation pour fournir une évaluation structurée des défaillances puis leur réduction. Le détail de la conception du stockage dépend de la nature de la substance, de la quantité stockée et de la proximité de récepteurs environnementaux. Les risques de déversement accidentel sont plus faibles au sein des grands sites intégrés de production chimique, car ils évitent d'avoir à charger les organes de transfert (wagon-citerne ou camion-citerne, bateaux), à les transporter et à les décharger une fois arrivés à destination. Cependant pour ces sites, les produits chimiques doivent souvent être pompés dans de longs réseaux de tuyaux, ce qui introduit des risques de défaillance sur des tuyaux distants.

En matière de stockage, de nombreuses techniques visant à éviter les émissions sont communément utilisées dans l'industrie. Ces techniques font l'objet d'un BREF horizontal spécialisé intitulé « Emissions provenant du stockage » [EIPPCB, Avant-projet n°49], plutôt que d'être décrites de façon répétée dans tous les BREF traitant de l'industrie des produits chimiques. Il convient de consulter ce BREF horizontal conjointement à ce document.

2.3.7 Régulation de la pression

La totalité des organes/contenants et des équipements fermés est évaluée afin d'identifier les éventuels cas de surpression. Une protection initiale doit être assurée par le biais de contrôles, d'alarmes et de déclenchements, mais il convient également de mettre en place des systèmes d'urgence d'évacuation de la pression grâce à des soupapes de décompression et des disques de rupture. La conception des soupapes et des disques doit prendre en compte les taux de dépressurisation du gaz, la méthode d'évacuation de la pression, la conception des événements et la dispersion des gaz [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°6]. La mise en place, en aval, d'installations de récupération et de traitement dépend de l'importance et de l'impact probable de ce dégagement à l'air libre. Il est généralement possible d'acheminer les décharges de pression vers un système d'élimination (torches par exemple) ou de récupérer les contenus du réacteur dans un réservoir de décharge.

Les installations de régulation de la pression sont relativement peu utilisées, mais des procédures et des règles d'entretien existent afin d'assurer que ces installations fonctionnent correctement en cas de besoin. Afin de s'assurer que les modifications apportées à l'unité de production n'annulent pas les systèmes de protection, des procédures peuvent également être appliquées. Une autre solution consiste à éviter l'installation de systèmes de régulation de la pression grâce à la mise en place d'une autoprotection contre la pressurisation [Agence de l'Environnement (E&W), 1988 n°5]. Il est possible de concevoir le système de façon à résister à toute source potentielle de surpression ou d'utiliser une instrumentation à haute intégrité. L'application d'une de ces solutions alternatives doit être entièrement validée par une analyse des risques démontrant que la probabilité de défaillance est suffisamment faible pour être acceptable.

2.3.8 Dépression

Il existe un besoin considérable de pression réduite dans les installations de COGV typiques. La création d'une dépression dépend de la quantité de gaz utilisée et du degré de refroidissement/ de condensation du système. Le vide peut être créé de diverses façons, répertoriées ci-dessous [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°6] :

- **Éjecteurs à vapeur.** Simples, fiables et très utilisés, malgré le fait qu'ils puissent être bruyants. Ils créent un effluent faiblement concentré, qui peut être réduit par l'utilisation de condenseurs de surface (plutôt que directs) sur le jet de vapeur.
- **Pompes à anneau liquide.** Le maximum de vide pouvant être obtenu est limité par la pression de vapeur du fluide de barrage. Certains polluants présents dans le flux gazeux sont absorbés par le liquide de barrage. La purge du liquide de barrage forme un effluent concentré qui peut être récupéré ou traité. Le fluide du procédé peut être utilisé comme barrage, ce qui réduit la formation d'effluent. Ce type de pompe peut être bruyant.
- **Pompes à vide sèches.** Ces pompes ne produisent pas d'effluents car le barrage est mis en place grâce à des vitesses de rotation élevées de la pompe rotative et à des tolérances étroites. La présence de liquides ou de solides condensables peut engendrer un supplément d'entretien ou des pannes excessives. Les pompes à vide sèches ne peuvent pas être utilisées dans le cas où le fluide de procédé est potentiellement explosif, que les conditions soient normales ou perturbées.

L'entrée d'air au travers des joints d'étanchéité constitue un facteur considérable dans le rendement des systèmes de vide. L'entrée d'air peut être réduite grâce à une conception soignée, un choix d'équipement correct et un entretien régulier. Des instruments de mesure peuvent être utilisés pour détecter les débits excessifs.

2.3.9 Pompes, compresseurs et ventilateurs

Les pompes, les compresseurs et les ventilateurs (souffleurs) sont très souvent utilisés dans les installations pour augmenter la pression et donc induire le mouvement des liquides ou des gaz entre les équipements. Il existe un vaste choix d'équipements, dont la plupart a été développée dans le cadre d'applications spécifiques. Cependant, on peut établir une distinction globale entre les dispositifs centrifuges, rotatifs et réciproques.

Les pompes doivent être dotées de joints d'étanchéité (souvent des joints presse-étoupe) pour empêcher les pertes de liquide provenant de l'interface située entre l'axe de pompe, mobile, et le corps de la pompe, fixe. La surface des joints doit cependant autoriser un faible niveau de fuite afin d'assurer la lubrification. Les garnitures mécaniques provoquent moins de fuites que les presses-étoupes sur les axes rotatifs de la pompe, à condition que le joint soit correctement aligné et qu'il ne soit pas soumis aux vibrations [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°6]. Les garnitures mécaniques doubles garantissent un

niveau supérieur de prévention des fuites et s'appuient sur la pressurisation du fluide dans l'interstice situé entre ses deux joints d'étanchéité. Les pompes n'utilisant pas de joint d'étanchéité (par exemple : les pompes centrifuges à entraînement magnétique, les pompes centrifuges à stator chemisé, les pompes à membrane et les pompes péristaltiques) permettent d'atteindre des niveaux de protection encore supérieurs, bien que leur efficacité énergétique peut être plus élevée.

Les compresseurs partagent de nombreuses caractéristiques techniques avec les pompes. Cependant, dans le cas des compresseurs, les dispositifs de lubrification et de refroidissement de l'interface située entre les éléments fixes et les éléments mobiles du joint d'étanchéité sont plus compliqués. Les types courants d'étanchéité de compresseur peuvent être répertoriés comme suit : joint à labyrinthe, joint annulaire restrictif, garniture mécanique, joint annulaire à film liquide et joint annulaire magnétique. Le système d'étanchéité de l'axe de pompe engendre généralement une perte de gaz qui peut nécessiter une élimination.

2.3.10 Tuyaux

Les conduites utilisées pour le transfert de gaz, de liquides et de solides font partie intégrante de tous les procédés de production. La conception des tuyaux dépend de facteurs comme la pression d'exploitation, la température et la corrosivité des substances. Il s'agit donc d'un élément spécifique à chaque installation. Les tuyaux bien conçus sont rarement à l'origine d'incidents catastrophiques et la plupart des pertes sont liées aux raccords de tuyaux. Les raccords de tuyaux peuvent servir à relier les tuyaux (par exemple, raccordement de deux sections de tuyaux droits, changement de direction des tuyaux, changement de diamètre des tuyaux, raccordement de deux flux) ou à relier des équipements auxiliaires du procédé (par exemple : les pompes, les compresseurs, les réservoirs ou les soupapes). Ces raccords peuvent être effectués grâce à des méthodes variées comme l'utilisation de brides, de soudure et de filetages (raccords vissés). Il convient d'appliquer des mesures spécifiques lorsque les tuyaux sont dotés d'un revêtement. En règle générale, on tend à réduire la longueur des réseaux de tuyauterie ainsi que le nombre de raccords. Les mesures d'inspection et d'entretien sont essentielles afin de réduire les pertes fugaces provenant des tuyaux, en particulier lorsque les tuyaux sont situés dans des zones peu fréquentées de l'installation.

2.3.11 Soupapes

Les soupapes sont très utilisées dans les installations afin de maîtriser et de prévenir les écoulements de gaz ou de liquides. Le choix et la conception des soupapes sont spécifiques à chaque application, même si les types de soupape les plus fréquents sont les soupapes à tiroir, les soupapes à boulet, les soupapes à tournant et les soupapes de réglage. Les éléments internes des soupapes sont en général mis en marche de l'extérieur, ce qui nécessite l'utilisation d'une tige de commande. La perte de fluide de procédé provenant des soupapes est généralement évitée grâce à l'utilisation d'un joint presse-étoupe, de la même façon que pour des pompes. Cependant, sous l'influence de la chaleur, de la pression, des vibrations et de la corrosion, le joint peut perdre de son intégrité et entraîner des fuites.

Ces pertes peuvent être réduites grâce à l'utilisation de soufflets et de membranes permettant d'isoler le fonctionnement de la soupape des fluides du procédé. Cependant, les soupapes à soufflet sont considérablement plus coûteuses que les **soupapes à tiroir**, et leur taille peut poser des problèmes dans l'installation de la tuyauterie. De même, l'utilisation de soupapes à membrane peut être restreinte par les pressions, les températures et les environnements corrosifs souvent présents dans les unités de COGV.

L'utilisation de joints presse-étoupe dotés de **blocs de** ressorts à compression permanente de garniture, montés sur le boulon de fouloir, compense la relaxation normale du garnissage ou les effets du cyclage thermique et des vibrations. La compression permanente de garniture des soupapes permet des améliorations considérables de « l'aptitude d'étanchéité » sur le long terme des soupapes à tiroir à tige montante, des soupapes à boulet et des soupapes de réglage et de régulation. Aux États-Unis, la compression permanente de garniture des soupapes est considérée comme un équivalent TCMA (technologie de contrôle du maximum atteignable) de la soupape à soufflet. Dans le cas des soupapes à tige montante fréquemment utilisées (les plus problématiques), la compression permanente de garniture permet une amélioration considérable des résultats d'émissions, sur le long terme (< 500PPM sur 3 - 5 ans) [Association Européenne de l'Étanchéité, 2001 n°152].

Les soupapes ne fonctionnant pas comme prévu peuvent avoir des répercussions environnementales graves, soit par des émissions fugaces ou des défaillances catastrophiques. Le risque d'incident

mécanique peut être réduit par le biais d'inspections et de mesures d'entretien adaptées. Cependant, les incidents se produisant au niveau des soupapes sont le plus souvent liés à une utilisation incorrecte, ce qui souligne le besoin de consignes d'utilisation efficaces.

2.3.12 Fluides fonctionnels

Un grand nombre de gaz est utilisé dans les installations pour faciliter l'exploitation des équipements ou pour mettre en œuvre des activités spécifiques. Les installations peuvent disposer de systèmes de distribution pour les gaz comme l'azote, le dioxyde de carbone et l'air comprimé. Ces gaz sont généralement inertes et relativement peu dangereux par leur nature mais peuvent être contaminés par des produits ou des déchets au cours de leur utilisation et doivent alors être traités.

L'air, le dioxyde de carbone et l'azote sont abondamment utilisés pour éliminer les atmosphères inflammables et toxiques présentes dans les réservoirs et autres équipements. L'unité est généralement purgée dans un premier temps avec de l'air avant d'être ouverte, puis avec de l'azote et du dioxyde de carbone avant d'être mise en marche. La purge à l'air des réservoirs de procédé ne s'applique pas aux procédés au sein desquels des vapeurs inflammables peuvent être présentes, on utilise alors une purge à la vapeur ou un soufflage à l'azote. Il convient de peser le pour et le contre entre la volonté de réduire la quantité de gaz purgé, dans un but de protection de l'environnement, et les exigences primordiales en matière de santé et de sécurité. Cependant, il est possible de réduire les volumes de purge en remettant en question la nécessité d'ouvrir le réservoir et en analysant en permanence un paramètre d'indication (tel que l'oxygène) afin d'identifier le moment où la purge est terminée. La contamination des purges peut également être réduite en s'assurant que l'unité a été entièrement drainée avant d'introduire les courants de purge.

On utilise l'air comprimé sec à des fins de nettoyage, de mise en marche des soupapes de réglage, de mise en marche et d'arrêt des soupapes, et pour la mise en service des équipements. Cependant, on l'utilise de moins en moins pour mettre en marche les régulateurs pneumatiques utilisés pour le contrôle de l'unité. En règle générale, les installations disposent également d'un grand nombre de systèmes de réticulation permettant d'obtenir différentes qualités d'eau (par exemple eau potable, eau déminéralisée pour l'alimentation de la chaudière).

2.4 Systèmes de gestion

Même si les systèmes de gestion constituent un élément fondamental des « procédés de production générique » (et sont présentés en tant que tel dans la Figure 2.1), ils sont décrits en détail dans la Section 5.1, du fait de leur importance en tant que technique de prévention de la pollution.

3 PROCÉDURES ET TECHNIQUES GÉNÉRALES APPLIQUÉES

La chimie organique industrielle utilise les procédés unitaires, les opérations unitaires et les infrastructures décrits au Chapitre 2 nécessaires pour établir les procédés de production permettant d'obtenir les produits souhaités. Étant donnée la grande diversité des procédés dans le domaine du COGV, l'exercice relatif aux échanges d'informations détaillées a été limité à un très petit nombre de procédés illustratifs, décrits dans les chapitres 7 à 13.

La vaste majorité des procédés de production n'a pas participé à cet échange d'informations détaillées, ce qui restreint le degré de détail pouvant être assuré dans ce BREF. À titre de vue d'ensemble, on trouvera ci-dessous la description très brève (en « vignette ») de certains des procédés les plus significatifs dans chacun des sous-secteurs de la COGV.

Ces descriptions ont été préparées dans la mesure où le procédé était d'importance non négligeable du point de vue économique ou de l'environnement et dans la mesure où des informations étaient disponibles. La plupart des procédés décrits ont des capacités de production européennes dépassant le seuil des 100 kt/an qui avait été proposé par plusieurs des États membres, mais l'inclusion de la description d'un procédé en particulier ne doit pas être interprétée comme une interprétation légale de la notion de COGV.

Les descriptions ont été restreintes à une brève ébauche du procédé concerné, aux émissions significatives et aux techniques particulières de prévention et de réduction de la pollution. Du fait que les descriptions ont pour but de donner un premier aperçu sur le procédé, elles ne décrivent pas nécessairement toutes les voies de production. Les descriptions sont donc un point de départ dans la détermination des MTD et des informations supplémentaires pourraient être requises.

Si des descriptions détaillées de procédé sont nécessaires, alors il faut se reporter à la documentation de référence (Ullmann, 1998 n°n°80 par exemple) ou aux documents soumis pour échange d'informations (InfoMil, 2000 n°n°83 par exemple qui contient des informations pratiques sur 55 procédés COGV aux Pays-Bas).

3.1 Produits chimiques avec description de procédé

Dans ce chapitre, les descriptions de procédé sont regroupées par groupes chimiques fonctionnels comme esquissé plus haut dans la partie « portée et organisation » du BREF. De plus, l'index alphabétique suivant des noms de produit indique la page du présent chapitre dans laquelle on pourra trouver une description de procédé (pour le produit désigné).

ACÉTALDÉHYDE, 41	ÉPICHLOOROXYDRINE, 61
ACÉTATE DE VINYLE, 46	ÉTHANOL, 37
ACÉTATE D'ÉTHYLE, 46	ÉTHANOLAMINES, 51
ACÉTONE DE BISPHÉNOL, 36	ÉTHER GLYCOLIQUE, 47
ACÉTONE, 41	ÉTHYLAMINES ET ISOPROPYLAMINES, 51
ACÉTYLÈNE, 29	ÉTHYLE BENZÈNE, 31
ACIDE ACÉTIQUE, 42	ÉTHYLÈNEDIAMINE, 52
ACIDE ACRYLIQUE, 42	2-ÉTHYLHEXANOL, 35
ACIDE ADIPIQUE, 43	
ACIDE CARBOXYLIQUE, 44	HEXAMÉTHYLÈNEDIAMINE, 55
ACIDE CHLOROACÉTIQUE, 45	HYDROCARBURE CHLORÉ ET FLUORÉ, 60
ACIDE FORMIQUE, 45	
ACIDE MÉTHACRYLIQUE, 45	ISOBUTÈNE
ACIDE PROPIONIQUE, 45	
ACIDE TÉRÉPHTALIQUE, 45	MÉLAMINE, 53
ACRYLAMIDE, 53	MÉTHANOL, 38
ACRYLATE, 46	MÉTHYL ÉTHYL CÉTONE, 42
ADIPONITRILE, 55	MÉTHYL ISOBUTYL CÉTONE, 42
ALCOOL BUTYLIQUE TERTIAIRE, 41	MÉTHYL TERTIOBUTYL ÉTHER, 47
ALCOOL ISOPROPYLIQUE, 38	MÉTHYLAMINE, 52
ANHYDRIDE ACÉTIQUE, 48	
ANHYDRIDE PHTALIQUE, 49	NAPHTALÈNE, 32
ANHYDRIDE MALÉIQUE, 48	
ANILINE, 52	OLÉFINES SUPÉRIEURES, 29
	OXO-ALCOOLS, 38
BUTÈNE, 29	OXYDE DE PROPYLÈNE, 47
CAPROLACTAME, 56	
CHLORURE D'ALLYLE, 60	PENTACHLOROTHIOPHÈNE D'ÉTHYLE, 63
CUMÈNE, 31	PHÉNOL, 39
CYCLOHEXANONE/OL, 41	PROPANE-1,2-DIOL, 40
CYCLOHEXYLAMINE, 52	PYRIDINE, 57
DIISOCYANATE DE DIPHÉNYLMÉTHANE, 55	
DISULFURE DE CARBONE, 63	SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRE, 52
DITHIOCARBAMATE, 63	STYRÈNE, 32
	TÉRÉPHTHALATE DE DIMÉTHYLE, 46
	THIOLS, 63
	THIOPHÈNE, 64
	URÉE, 53

3.2 Oléfines inférieures

Les principaux produits d'oléfines au niveau européen sont classés en fonction du tonnage comme dans le Tableau 3.1. Le tableau indique également quel type de description de procédé est fourni dans le BREF (le cas échéant). Le procédé le plus important en matière d'oléfines est la production d'éthylène (et de butadiène et propylène associés) à partir du vapocraquage du naphta ou de l'éthane. Ce procédé est considéré en détail dans le Chapitre 7 comme procédé illustratif de sous-secteur.

Produit	Capacité de production (kt/an)	Description de procédé
Éthylène	18700	Procédé illustratif
Propylène	12100	Procédé illustratif (1)
Buta-1,3-diène	2282	Procédé illustratif (1)
Paraffine n	833	
Acétylène	409	
Isobutène	374	✓
1-Butène	170	✓
Nonylène	150	

Remarque 1 : Considéré comme co-produits des procédés de vapocraquage.

Tableau 3.1 : Oléfines inférieures avec capacités de production européenne dépassant les 100 kt/an. [UBA (Allemagne), 2000 n°89] selon les données de l'institut de recherche sur les standards (SRI), Répertoire des Produits chimiques européens, Vol. II, 1966

Parmi les autres procédés majeurs des oléfines, mentionnons :

L'ACÉTYLÈNE : L'utilisation d'acétylène comme intermédiaire chimique a décliné en faveur de l'éthylène, du propylène et du butadiène. Son usage est désormais restreint à la production de butanédiol et comme gaz de soudage. La production se fait par deux voies distinctes reposant soit sur le carbure de calcium (par hydrolyse à sec, hydrolyse humide), soit sur des hydrocarbures (par pyrolyse, oxydation de gaz naturel, arc électrique) [Austria UBA, 2000 n°94] [Environment Agency (E&W), 1999 n°7]. Les problèmes écologiques associés à la production de carbure de calcium et d'acétylène subséquent sont :

Questions liées à l'environnement
Air : Acétylène, ammoniac, sulfure d'hydrogène et phosphine de purge de la trémie d'alimentation du générateur. L'acétylène du lit de purification est libéré au cours de la régénération. Ammoniac et sulfure d'hydrogène des mines de chaux.
Eau : Éthane-1,2-diol issu des condensats du réservoir contenant du gaz brut (contribuant à la DBO et à la DCO). Condensation d'eau provenant du rafraîchissement de l'acétylène et combinaison avec la soupape à eau glycolée du gazomètre. Chlorure de calcium issu de la vidange de séchoir. Ammoniac et sulfure d'hydrogène issus de l'épuration d'ammoniac utilisé pour purifier l'acétylène brut.
Déchets : Carbone et ferrosilicates du générateur (résultant d'impuretés n'ayant pas réagi dans le carbure). Chrome et mercure provenant des solides usés du lit de purification. La chaux hydratée peut être réutilisée (dans la production de ciment ou la neutralisation par exemple).

Le BUTÈNE : Le butène est produit par la distillation fractionnée (« queue de distillation ») de butylènes et butanes mélangés issus des unités de craquage. Cela n'implique aucune réaction chimique. Les flux de distillation résiduels sont utilisés dans d'autres procédés et aucun point significatif d'émissions n'existe à partir de ce procédé [InfoMil, 2000 n°83].

Les OLÉFINES SUPÉRIEURES : Il s'agit d'oléfines linéaires (alpha et internes) dans la gamme des carbones de C₆ à C₂₀. Le produit du procédé pour les oléfines supérieures dépend à la fois des technologies associées au procédé et des produits chimiques de départ (éthylène, propylène/butène par exemple). Le procédé implique deux techniques complémentaires [Environment Agency (E&W), 1999 n°7] :

- synthèse de type oligomérisation d'oléfines alpha à partir d'éthylène catalysé par un catalyseur de ligand métallique dissout dans un solvant ;
- isomérisation / dismutation au cours de laquelle les oléfines légères C₄ et C₂₀₊ (plus les oléfines indésirables C₆-C₁₈) sont converties en oléfines internes de gamme moyenne C₆-C₁₄ par réarrangement moléculaire.

L'ISOBUTÈNE (2-MÉTHYLPROP-1-ÈNE) : Il s'agit d'un matériau brut pour la production de caoutchouc butyl. L'alcool butylique tertiaire (ABT) est converti par catalyse en isobutène et eau. Le produit brut est purifié par distillation [InfoMil, 2000 n°83].

Questions liées à l'environnement
Air : Les oxydes de carbone et d'azote, PM10, COV.
Eau : Le courant de fond de la colonne de distillation est strippé et traité biologiquement.
Déchets : Aucun déchet spécifique au procédé.
Énergie : Procédé endothermique.

QUESTIONS LIÉES AUX EAUX USÉES DES OLÉFINES INFÉRIEURES. Une étude récente sur les procédés oléfines en Allemagne quantifie le volume des eaux usées résultant desdits procédés et les charges DCO/AOX après chaque pré-traitement, mais avant tout traitement biologique (Tableau 3.2). L'étude enregistre également les techniques de pré-traitement utilisées pour rendre les eaux usées traitables biologiquement (Tableau 3.3).

Produit	Volume des eaux usées (m³/t de produit)				DCO (kg/t produit)				AOX (g/t produit)				
	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	10 - 100	>100
Éthylène/ Propylène/ Acétylène		X (3)				X							
Buta-1,3- diène		X			X								
Acétylène(1)			X					X					
(1) Par voie thermique (2) Les figures couvrent toutes les émissions hors les purges d'eaux de pluie et d'eaux de refroidissement. (3) Le sondage CEFIC offre un vaste panel, probablement parce qu'il inclut le craquage des produits chimiques lourds comme le gasoil.													

Tableau 3.2 : Quantification des eaux usées issues des procédés oléfines
[UBA (Allemagne), 2000 n°88]

Produit	Technique de traitement						
	Incineration	Stripping	Distillation	Extraction	Sédimentation & floculation	Hydrolyse	Adsorption
Éthylène/ Propylène/ Acétylène		X					
Buta-1,3- diène		X		X			
Acétylène(1)		X					
(1) Par voie thermique							

Tableau 3.3 : Techniques de traitement pour eaux usées de procédé oléfines (hors traitement biologique)
[UBA (Allemagne), 2000 n°88]

3.3 Composés aromatiques

Le Tableau 3.4 présente les produits aromatiques les plus importants en Europe (en tonnages) et indique également quel type de description de procédé est fourni dans le BREF (quand c'est le cas). La production de benzène, toluène et xylène (BTX) est étudiée en détail au Chapitre 8 comme procédé illustratif de ce sous-secteur. Elle inclut également certains détails de la production de cyclohexane en raison de ses liaisons rapprochées au procédé BTX. Le tableau est suivi de brèves descriptions d'autres procédés aromatiques ayant une importance commerciale majeure tels que les hydrocarbures intermédiaires.

Produit	Capacité de production (kt/an)	Description de procédé ?
Benzène	8056	Procédé illustratif
Éthyle benzène	4881	✓
Styrène	4155	✓
Xylènes (mixtes)	2872	Procédé illustratif
Toluène	2635	Procédé illustratif
2-Phénylpropane Propan-2-ylbenzène (cumène)	2315	✓
Xylène (para)	1342	Procédé illustratif
Cyclohexane	1099	
Xylène (ortho)	727	Procédé illustratif
Alcoylbenzène	490	
Naphthalène	289	✓

Tableau 3.4 : Produits aromatiques et capacités de production européennes dépassant les 100 kt/an. [UBA (Allemagne), 2000 n°89] selon les données de Standard Research Institute (SRI), Répertoire des produits chimiques européen, Vol. II, 1996

LE CUMÈNE : Il est produit à partir d'une réaction entre propylène et benzène. La réaction est exécutée sous pression à 250 °C et est catalysée à l'acide phosphorique sur kieselguhr. Les zéolithes peuvent également être utilisées comme catalyseurs. L'excès de benzène est utilisé pour assurer une conversion complète du propylène. Les produits sont séparés par distillation au cours de laquelle le propane (présent dans les charges d'alimentation en propylène) est éliminé. Les produits dérivés du **benzène hautement alkylés** peuvent être convertis en cumène par trans-alkylation avec adjonction de benzène. Le benzène n'ayant pas réagi est recyclé dans le réacteur [Environment Agency (E&W), 1999 n°7] [InfoMil, 2000 n°n°83].

Questions liées à l'environnement
Air : Les gaz d'isolement du réservoir de stockage, de purge et de descente sont généralement acheminés vers la torche, produisant ainsi des oxydes de carbone.
Eau : L'acide phosphorique, les hydrocarbures et les amines des drainages de creuset acide et des lavages de mise hors service.
Déchets : Résidus usés de catalyseur et de procédé.

L'ÉTHYLE BENZÈNE : Il s'agit d'un matériau brut pour la production de styrène et d'oxyde de propylène. Il est produit par l'alkylation en phase gazeuse ou liquide du benzène avec l'éthylène sur un catalyseur de chlorure d'aluminium ou de zéolithe. Les technologies actuelles de choix pour l'éthylbenzène proposent une variante en phase liquide. Le produit est isolé par étapes successives de distillation pour éliminer le benzène (recyclé vers l'amont du process) et le di/triéthylbenzène (renvoyé au réacteur). Les impuretés telles que le méthane, l'hydrogène et l'éthane sont séparées des produits de réacteur et brûlées par un système de combustion au gaz (une torche par exemple). Dans la variante en phase gazeuse, le benzène et l'éthylène sont préséchés sur tamis moléculaire et sont régénérés avec les gaz de procédé à 220 °C. Le catalyseur à la zéolithe est régénéré par brûlage avec de l'azote de recirculation contenant de l'oxygène. Une purge de gaz est évacuée dans l'atmosphère afin d'éliminer les résidus de dioxyde de carbone. Les techniques de contrôle spéciales incluent les joints mécaniques doubles sur les pompes, le confinement des vapeurs de benzène des réservoirs/du chargement, la désorption des substances organiques des eaux usées et leur combustion dans un fourneau [Environment Agency (E&W), 1999 n°7] [InfoMil, 2000 n°n°83].

Questions liées à l'environnement
Air : oxydes de carbone et oxydes d'azote de la régénération du catalyseur et de la chambre de combustion de l'éthylbenzène ; pertes de benzène et autres composés des événements de réservoir et des opérations de chargement ; pertes fugitives d'éthylène, de benzène et d'éthylbenzène des équipements et installations ; émissions de benzène des cheminées.
Eau : Benzène dans l'eau de déshydratation et hydrocarbures dans les condensats. Traitement par oxydation à l'air humide ou par élimination des COV (avant traitement biologique). Effluents de neutralisation. Eau de refroidissement.
Déchets : Matériau usé du tamis moléculaire. Goudrons et fractions lourdes réutilisés comme matière première ou incinérés. Les catalyseurs de zéolithe usés sont régénérés (normalement, tous les 4 ans) par des spécialistes externes.
Énergie : La réaction est exothermique. Les déchets de gaz ou liquides organiques sont recyclés ou utilisés comme combustibles. Les gaz discontinus au démarrage et à l'arrêt sont consommés dans une torche sans récupération d'énergie.

Le NAPHTHALÈNE : Il s'agit de matière première pour la production d'anhydride phthalique qui est couramment utilisé dans les procédés pharmaceutiques. La distillation du goudron de houille produit principalement du naphthalène, mais également une variété d'autres produits dérivés (bases pyridines par exemple) [InfoMil, 2000 n°83].

Questions liées à l'environnement
Air : Tous les gaz résiduels sont incinérés. Les principaux polluants sont les oxydes de carbone et d'azote résultant de l'incinération.
Eau : Aucun procédé n'est prévu pour les flux d'eaux usées. Les eaux de nettoyage sont traitées par voie biologique.
Déchets : Les déchets solides sont recyclés ou transportés vers une unité de traitement.
Énergie : Procédé endothermique.

Le STYRÈNE : Principalement fabriqué par un procédé en deux étapes comprenant l'alkylation catalytique du benzène avec l'éthylène pour produire de l'éthylbenzène (EB), suivi de la déshydrogénation catalytique de l'EB pour produire du styrène. Le deuxième procédé commercial consiste en l'oxydation de l'EB en hydroperoxyde d'éthylbenzène, suivi par une réaction avec le propylène donnant de l'alpha phényléthanol et de l'oxyde de propylène, l'alcool étant ensuite déshydraté en styrène. Avec la voie de déshydrogénation catalytique, l'EB purifié est vaporisé, mélangé à la vapeur surchauffée et alimente le réacteur de déshydrogénation. Les catalyseurs sont généralement formulés sur une base d'oxyde de fer, parfois comprenant du chrome et du potassium. Les produits de réaction sont condensés et séparés en phases aqueuse et de styrène brut. Les gaz de procédé riches en hydrogène sont récupérés et utilisés comme carburant dans la vapeur surchauffée et l'eau de procédé est normalement purifiée dans un laveur (stripper) et recyclée dans la chaudière. Le styrène liquide brut, constitué avant tout de styrène et d'EB avec des traces de toluène, de benzène et de goudrons, est transféré vers le lieu de stockage. Le styrène brut est purifié avec un **dispositif de distillation sous vide à basse température** en conjonction avec des inhibiteurs à base de sulfure et d'azote pour minimiser la polymérisation des composés aromatiques vinyliques. Ce procédé récupère le benzène, l'EB et le toluène. Le toluène est normalement vendu, le benzène retourné dans le réacteur d'alkylation en EB et l'EB recyclé en entrée de réacteur. Les goudrons sont éliminés comme résidus de la colonne de distillation. Le styrène purifié est mélangé avec de l'inhibiteur et transféré dans des réservoirs de stockage. Dans certaines installations, un courant EB/benzène/toluène est séparé du styrène brut au départ et transformé séparément [Environment Agency (E&W), 1999 n°7] [InfoMil, 2000 n°83].

Questions liées à l'environnement
Air : Hydrogène de la préparation du catalyseur ; benzène et EB des procédés de distillation ; dégagements d'EB, benzène, toluène et styrène du procédé de purification et des réservoirs de stockage.
Eau : Le condensat contenant EB, benzène, toluène et styrène est strippé avant traitement biologique central.
Déchets : Résidu de colonnes de distillation ; résidus de la purification de styrène à base de soufre ou d'azote ; catalyseur utilisé.

QUESTIONS LIÉES AUX EAUX USÉES AROMATIQUES : Une étude récente sur les procédés aromatiques en Allemagne quantifie le volume des eaux usées résultant desdits procédés et les charges DCO/AOX après chaque pré-traitement, mais avant tout traitement biologique (Tableau 3.5). Le sondage enregistre également les techniques de pré-traitement utilisées pour rendre les eaux usées **traitables biologiquement** (Tableau 3.6).

Produit	Volume des eaux usées (m ³ /t de produit)				DCO (kg/t produit)				AOX (g/t produit)				
	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	10 - 100	>100
Benzène/ Toluène	X				X								
Éthylbenzène/ Cumène		X			X				X				
Styrène			X		X								

Remarque : Les chiffres incluent toutes les émissions, hors les évacuations d'eau de pluie et eau de refroidissement.

Tableau 3.5 : Quantification des eaux usées résultant des procédés aromatiques
[UBA (Allemagne), 2000 n°88]

Produit	Technique de traitement						
	Incinération	Stripping	Distillation	Extraction	Sédimentation & floculation	Hydrolyse	Adsorption
Benzène/ Toluène		X		X			X
Éthylbenzène/ Cumène		X					X
Styrène		X			X		X

Tableau 3.6 : Techniques de traitement non biologique résultant des eaux usées des procédés aromatiques
[UBA (Allemagne), 2000 n°88]

3.4 Composés oxygénés

La directive **PRIP** (Section 4.1b de l'Annexe 1) définit le sous-groupe de « *hydrocarbures contenant de l'oxygène tels que des alcools, des aldéhydes, des cétones, des acides carboxyliques, des esters, des acétates, des éthers et des peroxydes* ». À partir de cette liste étendue, des procédés illustratifs ont été choisis pour la production d'un éther (oxyde d'éthylène – voir Chapitre 7), d'un alcool (glycol – voir Chapitre 7) et d'un aldéhyde (formaldéhyde – voir Chapitre 10). Le Tableau 3.7 présente les produits organiques oxygénés les plus importants en Europe (en termes de tonnages) et indique également quel type de description de procédé est fourni dans le BREF (quand c'est le cas).

Produit	Capacité de production (kt/an)	Description de procédé ?
Formaldéhyde	6866	Procédé servant d'illustration
Méthyl tertibutyl éther (MTBE)	3159	✓
Méthanol	2834	✓
Oxyde d'éthylène	1887	Procédé servant d'illustration
Phénol	1459	✓
Oxyde de propylène	1418	✓
Acide téréphtalique	1310	✓
Acide acétique	1302	✓
Éthylène glycol	1210	Procédé servant d'illustration
Acétone	1117	✓
t-butanol	1098	
Anhydride phtalique	1008	✓
Acide adipique	920	✓
Acide acrylique	860	✓
Téréphtalate de diméthyle	855	✓
Acétaldéhyde	844	✓
2-éthylhexan-1-ol	838	✓
Isopropanol	811	✓
Éthanol	705	✓
Acétate de vinyle	655	✓
Esters d'acrylate	645	
Bisphénol A	598	✓
n-butanol	555	✓
Glycoléther	535	✓
Méthacrylate de méthyle	522	
Anhydride acétique	504	✓
Sorbitol (d-glucitol)	458	
Propylène glycol	447	✓
Acide citrique	347	
Acétate de butyle	338	
Acide formique	328	✓
Acétate d'éthyle	322	✓
Méthyl éthyl cétone	300	✓
Butan-2-ol	285	
Isobutyraldéhyde	255	
Acide chloroacétique	235	✓
1,4-butandiol	210	
Acide phtalique	180	
Anhydride maléique	176	✓
Pentaérythritol	159	
Acide benzoïque	153	
Isobutanol	138	
Nonylphénol	132	
Paraformaldéhyde	117	
Acide propionique	112	✓
Méthyl isobutyl cétone	109	✓
Remarque 1 : Les procédés choisis à titre illustratif ne l'ont pas été sur décision unanime du groupe de travail technique (TWG).		

Tableau 3.7 : Substances organiques oxygénées ayant des capacités européennes de production dépassant les 100 kt/an

[UBA (Allemagne), 2000 n°89] selon les données du **Standard Research Institute (SRI)**, Directory of Chemical Products Europe, Vol. II, 1996.

3.4.1 Alcools

Le 2-ÉTHYLHEXAN-1-OL : Le 2-éthylhexan-1-ol est principalement utilisé comme composant à base d'alcool dans la fabrication de plastifiants d'ester (en particulier, le phtalate de di-(2-éthylhexyle) – DEHP) pour le polychlorure de vinyle souple. La deuxième application la plus importante est la production d'acrylate de 2-éthylhexyle qui est utilisé dans la fabrication de matériaux de revêtement (en particulier les peintures-émulsion), les colles, les encres d'impression, les agents d'impression et les agents réactifs de dilution/réticulation. De plus, le nitrate de 2-éthylhexyle est un additif pro-cétane et les phosphates de 2-éthylhexyle sont utilisés comme additifs pour huiles de graissage. Cette substance est également utilisée pour faire des agents de surface (additifs antimousse, agents dispersants, flottateurs) et comme solvants (pour agents catalytiques de polymérisation et dans les extractants). La capacité mondiale de production tourne autour des 3000 kt/an. Environ 1020 kt/an sont produites dans l'Union européenne, dont trois usines en Allemagne (740 kt/an), un en France (125 kt/an), un en Suède (125 kt/an) et un en Espagne (30 kt/an) [UBA (Allemagne), 2000 n°92].

Le butyraldéhyde (butanal) est la principale matière première d'alimentation pour le procédé du 2-éthylhexanol et est normalement produit dans la même usine. La fabrication du butyraldéhyde se fait par synthèse oxo (hydroformylation du propylène et gaz de synthèse CO/H₂). Il s'agit d'une réaction exothermique de phase liquide organique/gaz recourant à un catalyseur au cobalt homogène à 130 - 150 °C et 100 - 300 bar. Les sévères exigences en matière de pureté des produits de 2-éthylhexanol impliquent des exigences semblables quant au butyraldéhyde en tant que matière première. L'isobutyraldéhyde est constitué dans une mesure plus importante (en utilisant des catalyseurs au cobalt) ou moins importante (avec des catalyseurs au rhodium) au cours de l'hydroformylation et doit être séparé pour empêcher l'aldolisation mixte. La production de 2-éthylhexanol qui s'ensuit à partir du butyraldéhyde comporte quatre étapes principales :

1. Aldolisation et déshydratation : La condensation aldolique du butyraldéhyde comme matière première en 2-éthylhexénal se fait rapidement en présence d'un catalyseur aqueux à l'hydroxyde de sodium. La déshydratation de l'hydroxyaldéhyde qui s'ensuit se fait rapidement du fait que l'aldol est instable et peut nuire à la qualité et au rendement du produit. Toute surchauffe locale dans le mélange de réaction doit être évitée parce que cela pourrait entraîner des réactions secondaires diminuant les rendements, or un mélange total est requis. Le rapport entre l'aldéhyde et la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium se situe entre 1:10 et 1:20. La réaction de phase aqueuse/liquide organique peut avoir lieu dans une pompe de mélange, une colonne à garniture ou un récipient pourvu d'une agitation. Les divers procédés fonctionnent à une température de 80 – 150 °C et à des pressions inférieures à 0,5 Mpa pour donner des taux de conversion > 98 %. La chaleur de la réaction d'aldolisation peut être utilisée pour générer de la vapeur (120 kg vapeur/t de butyraldéhyde par exemple), bien que cela ne soit possible que lorsque le procédé est mené à une température s'approchant des 150 °C (ce qui n'est pas commun).

2. Séparation de phase et purification : Le mélange de réaction est séparé en une phase organique supérieure (le produit intermédiaire, le 2-éthylhexénal) et en une phase aqueuse inférieure (contenant la solution d'aldolisation). Le 2-éthylhexénal est lavé à l'eau du procédé afin d'éliminer l'hydroxyde de sodium (créant un flux d'eaux usées), puis purifié par distillation. Le contenu en eau du produit est réduit par condensation fractionnée afin de diminuer les besoins en énergie lors de la vaporisation qui suit. La plus grande partie de la solution aqueuse d'aldolisation peut être recyclée, mais le reste peut être éliminé du système par un flux latéral parce que la solution d'aldolisation est diluée sous l'effet de l'eau produite au cours de la réaction. Cette vidange élimine également les dérivés de l'aldolisation. La vidange a une valeur de DCO tellement élevée qu'un prétraitement est requis lorsque l'efficacité du traitement biologique est faible (abattement de la DCO < 90 %). Des méthodes appropriées de prétraitement sont l'oxydation, le filtrage/traitement acide et l'extraction (laquelle permet un recyclage partiel des produits de valeur).

3. Hydrogénation : Le produit organique non saturé (2-éthylhexénal) du séparateur de phase peut être hydrogéné soit en une étape unique (catalyseur fixé à base de nickel ou de cuivre par exemple), soit en plusieurs étapes (une combinaison de phases gaz-liquide, ou liquide-liquide dans un réacteur à pulpe ou à lit ruisselant). L'étape d'hydrogénation réalise une conversion de 100 % avec une sélectivité > 99 %. La chaleur de la réaction pour l'hydrogénation de la liaison double C = C et du groupe aldéhyde est relativement élevée (178 kJ/Mol) et permet une récupération de l'énergie par génération de vapeur. La température doit être contrôlée pour prévenir toute surchauffe locale qui diminuerait les rendements.

Pour l'hydrogénation à étape unique, il a été proposé de remélanger avec le produit de l'hydrogénation afin de dissiper la chaleur (150-200 °C) et, à la différence des autres procédés, une pression moyenne est nécessaire au départ pour assurer une bonne conversion. Les installations modernes utilisent normalement

deux étapes pour éliminer les quantités résiduelles de composés carbonylés et garantir l'obtention d'une teneur élevée en 2-éthylhexanol. Une réaction initiale en phase gazeuse est suivie par une réaction en phase liquide. Le nickel, le cuivre ou des systèmes mixtes sont préférés pour servir de catalyseurs d'hydrogénation hétérogènes. L'optimisation du catalyseur entraîne un gain d'efficacité en assurant une sélectivité élevée, une séparation plus facile des co-produits (permettant des économies d'énergie) et l'extension de la durée de vie du catalyseur (> 2500 t de produit/ t de catalyseur), diminuant ainsi les déchets. La réaction a lieu avec un excès d'hydrogène qui est recyclé. Un degré plus élevé de pureté de l'hydrogène (vol. 99,9 % au lieu de 97,5 %) contribue à réduire les volumes de gaz résiduels d'environ 1,3 m³/t à environ 0,05 m³/t d'éthylhexanal.

4. Distillation : La distillation fractionnée des produits d'hydrogénation se fait normalement en trois étapes. Dans une première étape, les fractions légères sont séparées en tête de colonne et peuvent être employées dans la fabrication de butan-1-ol. Dans une seconde étape, le 2-éthylhexan-1-ol pur est récupéré en tête de colonne. Dans une troisième étape, les fractions intermédiaires recyclables sont séparées de l'huile lourde (qui peut être exploitée à des fins de chauffage).

Variantes : Le procédé Aldox est une variante dans laquelle les réactions d'aldolisation et d'oxosynthèse ont été combinées en une seule étape [Weissermel & Arpe, 1993 n°59]. Il est appliqué par Shell aux États-Unis et Exxon aux États-Unis et au Japon. En ajoutant des co-catalyseurs, tels que des composés de Zn, Sn, Ti, Al, ou Cu ou KOH, au catalyseur Oxo original, trois étapes de réaction (à savoir, hydroformylation du propène, condensation de l'aldol et hydrogénation) peuvent avoir lieu simultanément. En sus du co-catalyseur KOH, Shell utilise également un catalyseur d'hydroformylation à ligand modifié dans leur procédé Aldox.

Questions liées à l'environnement
Consommation : Les matières premières requises pour faire une tonne de 2-éthylhexanol sont : 1145 kg de butyraldéhyde à 100 %, 360 m ³ d'hydrogène et 1 kg de catalyseur à base de nickel ou de cuivre. Le rendement est >= 98 %.
Air : L'air rejeté du processus d'hydrogénation et du stockage des produits intermédiaires peut être incinéré ou brûlé dans l'installation de production d'énergie du site. Le flux de gaz rejeté par le stockage du produit final (procédé de remplissage) peut être émis dans l'atmosphère sans traitement. La perte maximale estimée est de 4 g en C total par tonne de produit.
Eau : Les eaux usées sont principalement des eaux de réaction de l'étape d'aldolisation aqueuse et des eaux de procédé issues du lavage du produit intermédiaire 2-éthylhexanal. Le débit normal de la production d'effluents est de 0,15 à 0,2 m ³ /t de produit. Les composés C ₄ (principalement, n-butyraldéhyde et butyrate de sodium) constituent en gros 50 % des effluents de composés organiques ; le reste est constitué de composés C ₈ (ou C > 8). Cela donne un effluent avec une toxicité aiguë pour les poissons (DLI=32 – 45) et une valeur de DCO < 50 g/l (DCO 10 kg/t produit). Les eaux usées montrent une biodégradabilité modérée dans les stations municipales de traitement des eaux pouvant réduire la DCO des eaux de procédé de 60 % et la DCO des eaux de réactions de > 90 %. Cela suffit à éliminer la toxicité pour les poissons. Pour améliorer l'élimination de la DCO, les eaux usées peuvent être pré-traitées par neutralisation avec de l'acide sulfurique et séparation de phase (pour donner une réduction de la DCO de 40 %) et par extraction avec du 2-éthylhexanol en combinaison avec une distillation afin de récupérer le 2-éthylhexanol (donnant 75 % de réduction de la DCO pour l'ensemble du pré-traitement). La charge organique est réduite à une DCO de 0,4 kg/t de produit après pré-traitement et traitement biologique (élimination totale de 95 %). On peut obtenir une performance semblable en minimisant le débit des eaux usées de par l'optimisation de l'étape de lavage et le traitement dans une station de traitement des eaux adéquate. On peut gagner de l'énergie par incinération de l'extrait. Dans une installation suédoise, le traitement des eaux usées comporte des opérations de décantage, de désorption, de traitement biologique dans des biorotors, par sédimentation et filtration sur sable, permettant une réduction de la charge organique de plus de 99 % [SEPA, 2000 n°76].
Déchets : Généralement, peu ou pas de déchets à éliminer. Les déchets provenant de la dernière étape de fractionnement s'élèvent à < 50 kg/t et sont brûlés pour récupérer leur valeur énergétique. Le cuivre et le nickel du catalyseur d'hydrogénation utilisé s'élèvent à < 0,4 kg/t de produit et sont récupérés.

Le BISPHÉNOL A (BPA) : Aussi connu sous l'appellation de 4,4'-isopropylidènediphénol, cette substance est une matière première servant à la production de polycarbonate et de résine époxyde. Le

BPA est produit par réaction de condensation de phénol et d'acétone au terme de deux variantes de procédé [InfoMil, 2000 n°83]

Procédé BPA 1 : La réaction catalysée d'acétone et de phénol a lieu en excès de phénol afin de maximiser la consommation d'acétone. Le produit de réaction est composé de BPA, isomères de BPA, oligomères de BPA, phénol, chlorure d'hydrogène et eau. Le catalyseur à base de chlorure d'hydrogène est récupéré par distillation, ce qui génère également un flux d'eaux usées. Une distillation ultérieure permet la récupération du phénol. Le BPA, les isomères de BPA et les oligomères de BPA sont ensuite retirés avec un solvant chaud au toluène laissant un dérivé de goudron lourd. Le refroidissement du liquide restant provoque la cristallisation du BPA et permet la séparation du liquide en centrifugeuse. La poudre humide issue de la centrifugeuse est fondue et le toluène est extrait sous vide. Le toluène issu de la centrifugeuse et du stripping est récupéré sous forme de dérivé de goudron léger (BPA-C). La matière fondue est envoyée dans une tour de granulation pour obtenir un produit final en **granules** de BPA.

Questions liées à l'environnement
--

Air : HCl du système de lavage au gaz acide. Phénol du laveur de gaz phénoliques d'évacuation. Toluène du laveur de gaz d'évacuation de toluène et presse. Gaz contenant du toluène provenant des transport et stockage des granules de BPA. Émissions de gaz de combustion du four à huile chaude.
--

Eau : Le produit de la réaction à l'eau est séparé par distillation, neutralisé avec une substance caustique et traité de manière centralisée.

Déchets : Aucun déchet spécifique du genre flux de goudron n'est réutilisé par les clients.
--

Énergie : La réaction est exothermique.
--

Procédé BPA 2 : **IL MANQUE TOUTE UNE PHRASE (2 lignes)** Par ce procédé, le BPA est également produit par réaction catalysée de l'acétone avec du phénol en excès ; mais il est cristallisé puis transformé sans étape de purification du toluène à chaud.

La conversion de l'acétone avoisine les 100 % et évite la formation de produits dérivés dans la colonne subséquente. Le produit de réaction est composé de BPA, isomères de BPA, phénol et eau. Le BPA se cristallise hors du mélange par refroidissement, puis est séparé par filtration. Le BPA du filtre est soumis à extraction-éclair du phénol résiduel. Le BPA fondu est passé en tour de granulation pour donner le produit final. Le liquide du filtre (constitué de phénol, BPA, isomères de BPA et fractions lourdes) est envoyé dans une unité de récupération dans laquelle les isomères de BPA isomérisés en BPA et recyclés dans l'unité principale de cristallisation. Un courant de purge dans cette section élimine les fractions lourdes (goudrons) pour incinération.

Questions liées à l'environnement
--

Air : Les fractions légères sont issues du dispositif de lavage des gaz phénoliques d'évacuation et sont incinérées. Lorsqu'on utilise du méthylmercaptan comme catalyseur, le gaz d'échappement est brûlé en torche. Le gaz résiduaire de la tour de granulation contient de petites quantités de BPA solide requérant d'être filtrées. Gaz contenant du phénol provenant des transport et stockage des flocons de BPA.

Eau : Le produit de la réaction à l'eau est lavé dans une unité spéciale (tours de distillation et laveurs) pour récupérer le phénol et l'acétone dissouts et est ensuite traité biologiquement.

Déchets : Fractions lourdes brûlées dans un incinérateur.
--

Énergie : La réaction est exothermique.
--

ÉTHANOL : La plus grande partie de l'éthanol industriel est produite par hydratation d'éthylène en phase gazeuse sur un catalyseur solide à base d'acide phosphorique sur billes d'argile poreuses à environ 240°C et 68 barg. Le produit du réacteur est lavé à l'eau pour séparer l'éthanol. L'éthylène n'ayant pas réagi est recyclé. L'éthanol est obtenu à partir de sa solution aqueuse par une série de distillations, suivie d'une distillation azeotropique avec du benzène [Environment Agency (E&W), 1999 n°7]. Des voies alternatives de production d'éthanol sont l'hydratation indirecte d'éthylène avec du H_2SO_4 et la fermentation alcoolique [Autriche UBA, 2000 n°96].

Questions liées à l'environnement
Air : Hydrocarbures provenant des événements du procédé.
Eau : Effluent caustique de lavage du produit aqueux avant distillation et phosphates issus du procédé de distillation. Les réacteurs sont doublés de cuivre et, à chaque régénération de catalyseur de réacteur, on observe un pic de cuivre dans l'effluent aqueux.
Déchets : Solvants organiques, acide phosphorique et phosphates du catalyseur consommé.

ALCOOL ISOPROPYLIQUE (ISOPROPANOL) : Il est produit par hydratation directe ou indirecte. L'hydratation indirecte du propylène / propane avec de l'acide sulfurique comme catalyseur homogène produit de l'alcool isopropylique et quatre autres solvants (éther de diisopropyle, diméthylcétone, butan-2-ol et méthyl éthyl cétone). Le propylène et les butylènes dans des flux de C_3 en mélanges et de C_4 en mélange sont mis à réagir avec de l'acide sulfurique à 70 - 75 % pour former des sulfates d'alkyle correspondants qui sont ensuite hydrolysés en alcools correspondants. Les éthers associés sont formés en tant que produits dérivés. Les alcools bruts sont purifiés par distillation pour donner un azeotrope d'alcool isopropylique avec de l'eau et du butan-2-ol relativement pur. Ils peuvent être vendus ou convertis en leurs cétones respectives par déshydrogénation sur un catalyseur au laiton [Environment Agency (E&W), 1999 n°7] [InfoMil, 2000 n°83].

Questions liées à l'environnement
Air : oxydes de carbone, oxydes d'azote et oxydes de soufre résultant de l'incinération des gaz de procédé résiduels ; hydrocarbures des événements du réservoir, laveurs, condensateurs et réservoirs de réaction ; alcool isopropylique de la tour de refroidissement ; chrome résultant de l'incinération de rejets de solvant ; nickel résultant de l'incinération des boues caustiques.
Eau : alcools, cétones, furan-2-carbaldéhyde, cuivre, zinc des eaux de décharge de l'intercepteur, acide sulfurique et hydroxyde de sodium usés.
Déchets : Catalyseur de laiton usé si non régénéré ; cendre de l'incinérateur.

L'hydratation directe de propylène utilise un catalyseur hétérogène que ce soit en phase gazeuse, en phase liquide, ou dans un mélange liquide-gazeux. L'alimentation en propylène est tout d'abord purifiée par distillation pour éliminer le propane. Le propylène est ensuite hydraté en phase gazeuse. Le produit dérivé majeur est l'éther de diisopropyle, mais d'autres produits dérivés incluent le propan-1-ol, l'acétone, l'hexanol et des polymères de faible poids moléculaire. La réaction a lieu à environ 180°C et 34 barg sur un catalyseur à l'acide phosphorique à 42-46 % sur billes d'argile poreuses. Le produit est lavé à l'eau pour séparer l'alcool isopropylique. Le propylène n'ayant pas réagi est recyclé, une purge étant réalisée pour prévenir l'accumulation de propane. L'alcool isopropylique est purifié par distillation, finissant en mode azeotropique avec du cyclohexane comme solvant [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

Questions liées à l'environnement
Air : Hydrocarbures venant des ventilations des réservoirs et du procédé ; émissions fugitives d'hydrocarbures.
Eau : Propanols, phosphates organiques et phosphates inorganiques venant du lavage d'eau.
Déchets : Acide phosphorique et phosphates comme catalyseur usé.

MÉTHANOL : Il sert de solvant et de matière première pour la production de formaldéhyde, d'acide acétique et de MTBE. Le méthanol est produit par conversion catalytique de gaz de synthèse (monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et hydrogène). Le gaz de synthèse est produit, à l'aide d'un catalyseur, par craquage catalytique du gaz naturel (reformage à la vapeur) [InfoMil, 2000 n°83]. Des versions à haute et basse pression du procédé existent [Autriche UBA, 2000 n°96].

Questions liées à l'environnement
Air : Les gaz résiduels sont brûlés en torche. Les principales émissions sont le dioxyde de carbone et les oxydes d'azote. Les émissions d'oxyde d'azote peuvent être réduites en coupant la production de vapeur.
Eau : Traitement biologique. Les effluents contiennent des produits chlorés inorganiques.
Déchets : Les déchets sont recyclés ou incinérés.
Énergie : Procédé autosuffisant (bilan énergie neutre).

ALCOOLS OXO : La gamme des alcools oxo va des butanols C_4 aux alcools C_{20} et ils sont obtenus par hydroformylation ou carbonylation / hydrogénation [Environment Agency (E&W), 1999 n°7]. Par exemple, les oléfines et gaz de synthèse font l'objet d'une réaction catalytique pour produire des

aldéhydes qui sont ensuite hydrogénés en alcools oxo. Les produits dérivés sont une fraction légère d'alcool oxo (utilisée comme combustible) et une fraction d'alcool oxo plus élevée (traitée par craquage pour récupérer les alcools oxo) [InfoMil, 2000 n°83].

Dans la fabrication d'alcool butylique normal par hydroformylation, le gaz de synthèse et le propylène sont mis à réagir sur un catalyseur à 170 °C et 70 barg. Le propylène n'ayant pas réagi et le gaz de synthèse sont éliminés et le mélange en résultant, du catalyseur en alcool, est distillé pour séparer l'alcool butylique normal de l'alcool isobutylique. Les alcools C₇-C₁₅ sont produits en faisant réagir les oléfines et gaz de synthèse respectifs sur un catalyseur à 180-200 °C et 50 barg. Après dépressurisation et recyclage des gaz émis, le produit brut est distillé sous vide. L'alcool brut est traité à l'hydroxyde de sodium pour saponifier les méthanoates dérivés, lavés à l'eau, puis distillés, pour éliminer les oléfines n'ayant pas réagi, les hydrocarbures paraffiniques sous-produits et les fractions lourdes. Les alcools sont hydrogénés à température et pression élevées sur un catalyseur au nickel afin d'éliminer les traces d'aldéhydes.

Questions liées à l'environnement
Air : Oxydes de carbone, oxydes d'azote et oxydes de soufre issus de l'incinération des gaz résiduels de procédé et des éjections des événements des installations. N-butanol et hydrocarbures mixtes issus des éjections des événements des installations et de l'incinération des boues.
Eau : Solides en suspension, butanols, aldéhydes et formate de butyle issus des effluents aqueux de procédé contaminés.
Déchets : Oxyde de zinc, cobalt, molybdène, oxyde de chrome, oxyde de fer, oxyde de cuivre et charbon actif issus des catalyseurs de la désulfuration et des convertisseurs, et absorbeurs du charbon actif.

Dans la voie de carbonylation / hydrogénation, les oléfines liquides sont mises à réagir avec du monoxyde de carbone et de l'hydrogène à 145 °C et 260 -270 barg pour donner des aldéhydes liquides et des produits dérivés, notamment des fractions lourdes. Les aldéhydes sont séparés du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, vaporisés avec de l'hydrogène, puis hydrogénés pour donner l'alcool correspondant. L'alcool est refroidi, séparé de l'hydrogène et purifié par distillation pour éliminer les oléfines n'ayant pas réagi, le méthanol, l'eau et les fractions lourdes.

Questions liées à l'environnement
Air : Oxydes de carbone des réservoirs de dilution du catalyseur et de vidange de réacteur. Alcools venant des événements du raffinage par hydrogénation.
Eau : Hydrocarbures dans le condensat de l'éjecteur. Méthanol dans les eaux de lavage.
Déchets : Catalyseur usé

PHÉNOL [Finnish Environment Institute, 1999 n°72]: Le phénol est principalement utilisé dans la fabrication de bisphénol A (38 % de la production), résines phénoliques (27 %), caprolactame (24 %) et phénols alkylés (4 %). La capacité mondiale de production tourne autour des 6400 kt/an. La capacité européenne de production est d'environ 2300 kt/an, avec la plus grande partie de production concentrée en Allemagne (740 kt/an), en Belgique (440 kt/an), en Italie (400 kt/an), en Espagne (320 kt/an), en France (150 kt/an), en Finlande (130 kt/an) et aux Pays-Bas (120 kt/an). Il existe de nombreuses voies de production de phénols qui sont maintenant délaissées ou ayant une application commerciale très limitée (telle que l'extraction du goudron de houille, la sulfonation avec acide sulfurique, la déshydrogénation de cyclohexanone/ cyclohexanol). Aujourd'hui, la principale voie est le procédé au cumène (environ 90 % de la production mondiale), avec une production moindre par application des procédés Tolox et au monochlorobenzène.

Dans le procédé au cumène à deux étapes, le cumène est tout d'abord obtenu par alkylation de benzène et propylène sur un lit fixe de zéolites (ou, dans des installations plus anciennes, des catalyseurs au trichlorure d'aluminium ou à l'acide phosphorique). Le poly-isopropylbenzène est obtenu comme produit dérivé et, par réaction de transalkylation, il réagit ensuite avec le benzène pour obtenir davantage de cumène. Le cumène est séparé du mélange de réaction et purifié par distillation. Dans la seconde étape, le cumène purifié est oxydé à l'air en hydroperoxyde de cumène dans un réacteur en phase liquide à étages multiples. Une étape de distillation augmente ensuite la concentration d'hydroperoxyde de cumène à 65-90 % avant décomposition avec un catalyseur acide (normalement, acide sulfurique) dans un réacteur de clivage pour produire du phénol, de l'acétone et également un certain nombre de co-produits de valeur tels que l'acétophénone et l'isopropénylbenzène. Le phénol et l'acétone sont ensuite purifiés par distillation. L'isopropénylbenzène peut être hydrogéné en cumène (avec catalyseur à base de boue de

nickel ou, si possible, sur un catalyseur au palladium à lit fixe) et recyclé. Certains des produits dérivés lourds sont soumis à un craquage thermique pour obtenir des composants plus légers et recyclés vers la section de fractionnement. Les composés lourds sont utilisés comme combustibles non soufré pour produire de l'énergie dans une chaudière ou une installation de production d'énergie. Le rendement de cumène à la première étape est de 98,7-99,6 % et le rendement en phénol à la deuxième étape est d'environ 93 %. La voie du cumène avec catalyseur de zéolite est considérée comme l'une des MTD pour la production de phénol. Si le produit dérivé isopropénylbenzène est hydrogéné, le catalyseur au palladium est préféré à celui au nickel.

Questions liées à l'environnement
Air : les émissions typiques d'une installation moderne sont les suivantes (kg/t de produit) : propylène (0,4), propane (0,2), benzène (0,2), acétone (0,9), cumène (0,4), oxydes d'azote (0,3), dioxyde de soufre (0,01) et dioxyde de carbone (520).
Eau : Les composés phénoliques dans les eaux usées sont récupérés pour recyclage dans le procédé. Les eaux usées sont normalement produites à un débit de 0,5 t / t de produit et contiennent du phénol (0,1 kg / t de produit), du méthanol (0,4 kg / t de produit) et DCO (2,4 kg / t de produit). Un traitement biologique permet normalement d'éliminer environ 99,9 % du phénol.
Déchets : les déchets phénoliques, les serviettes et tissus contaminés, les échantillons de laboratoire, les sédiments de conteneurs (en période d'arrêt) et les résines échangeuses d'ions représentent généralement 0,4 kg / t de produit et demandent un traitement spécial. Les déchets généraux (de ménage, d'isolation, de construction et de nettoyage) représentent 0,2 kg / t de produits et sont brûlés ou enfouis.

Le procédé au toluène (Tolox) est moins efficace et moins commun, mais il ne produit pas d'acétone en produit dérivé. Le toluène est oxydé à l'air pour donner de l'acide benzoïque (et du benzaldéhyde et de l'alcool benzylique en co-produits) qui est ensuite ultérieurement oxydé en phénol et benzoate de sodium [InfoMil, 2000 n°83]. L'acide benzoïque et son sel de sodium peuvent aussi être vendus comme produits. Une installation européenne (Botlek, Hollande) produit environ 120 kt/an par cette voie.

Dans le procédé au monochlorobenzène, le benzène est soumis à oxychloration à l'air et à l'acide chlorhydrique, ou à l'air et au chlore, pour obtenir le monochlorobenzène. Le monochlorobenzène est ensuite hydrolysé en phénol avec une solution caustique dans des réacteurs tubulaires à 400 °C ou à la vapeur en phase gazeuse à 450 °C en présence d'un catalyseur.

Pour tous les modes de procédé, les propriétés chimiques et physiques des matières brutes et des produits requièrent une priorité élevée pour les procédures d'exploitation et de maintenance ainsi que pour les normes et spécifications techniques (par exemple : matériaux de construction, type des pièces détachées d'équipement et dispositifs de sécurité) pour garantir une bonne protection au niveau écologique et au niveau de la santé du personnel.

Les techniques émergentes pour la production de phénol incluent :

* *Pyrolyse sous vide des déchets de bois* : L'écorce sèche et déchiquetée des bois tendres est soumise à pyrolyse dans un convertisseur sous vide à 500 °C. Le produit contient environ 30 % d'huile à forte concentration en phénols et peut être utilisé dans la fabrication de certains types de résines de phénol-formaldéhyde. Des méthodes pour rectifier plus avant la fraction d'huile permettant son utilisation dans les produits chimiques de laboratoire sont en cours de développement. Une usine pilote convertissant 3,5 t/h d'écorce sèche a été construite au Canada.

* *Distillation avec réaction dans la production de cumène* : Le benzène et le propylène sont mis à réagir dans une colonne de distillation en présence d'un catalyseur à la zéolite. La distillation catalytique permet à la réaction d'avoir lieu à basse température parce que le produit de réaction est continuellement éliminé du milieu réactionnel par la distillation. La pureté du cumène produit est très élevée et le rendement du produit est plus élevé qu'avec le procédé conventionnel. Une installation de Taiwan avait prévu de démarrer en 1999, mais le projet a été retardé.

* *Oxydation directe de benzène* : Selon une approche tout à fait nouvelle, le benzène est directement oxydé en phénol au moyen de **monoxyde de diazote** dans un procédé à étape unique. En sus d'être un mode peu coûteux pour obtenir du phénol, le procédé présente plusieurs avantages du point de vue de l'environnement : il n'y a pas de production de produit dérivé de cumène ou d'acétone, pas de déchet aqueux et pas d'émission d'oxydes d'azote. Le **monoxyde de diazote** peut, dans certaines circonstances, être recyclé. Le procédé a, à l'origine, été développé à l'institut Boreskov de Catalyse en ex-Union Soviétique au début des années 1880. Les droits sur ce procédé ont ensuite été rachetés par une société américaine qui a continué à développer cette approche en collaboration avec des scientifiques russes au

cours des années 1990. Une installation appliquant ce procédé est en cours de construction à Pensacola, en Floride (États-Unis).

Le PROPYLENE GLYCOL : Sert de solvant dans la synthèse organique. Le propane-1,2-diol est produit par hydratation de l'oxyde de propylène avec de l'eau pour former du monopropylène glycol et du dipropylène glycol (MPG et DPG). Avant la réaction, l'oxyde de propylène est purifié (lavé) à la soude caustique. Les produits dérivés sont le tripropylène glycol et des composés supérieurs. Les différents produits sont séparés par distillation (MPG et DPG constituent des flux latéraux de la colonne). Le circuit supérieur et le circuit inférieur de la colonne de distillation sont de nouveau traités de façon externe dans les produits [InfoMil, 2000 n°83].

Questions liées à l'environnement
Air : Les principales émissions sont représentées par le dioxyde de carbone.
Eau : Solution à la soude caustique dirigée vers la station de traitement des eaux usées ou incinérée en externe.
Déchets : Station de traitement biologique des eaux usées pour acides et bases
Énergie : Procédé exothermique avec récupération d'énergie.

L'ALCOOL BUTYLIQUE TERTIAIRE : le TBA est une matière première pour la production de MTBE. Le TBA peut être produit par hydratation directe de l'isobutène ($C_4H_8 + H_2O$), hydratation indirecte de l'isobutène ($C_4H_8 + H_2SO_4$) ; ou comme produit dérivé pendant la production d'oxyde de propylène (procédé [à l'oxyrane](#)) ($C_3H_6 + C_4H_{10} + O_2$) [Autriche UBA, 2000 n°96]. On obtient également le TBA par oxydation à l'air de l'isobutane, le produit dérivé t-butylhydroperoxyde (TBHP) étant ultérieurement mis à réagir avec le propylène pour obtenir du TBA et de l'oxyde de propylène [InfoMil, 2000 n°83].

Questions liées à l'environnement
Eau : Pas d'émissions importantes relevées. Eaux usées traitées biologiquement.
Énergie : Procédé endothermique.

3.4.2 Aldéhydes

En sus de la description du procédé au formaldéhyde au Chapitre 10, il faut mentionner :

L'ACÉTALDÉHYDE : Produit par oxydation d'éthylène ou d'alcane en C₃/C₄ ou hydrogénation d'éthanol [Autriche UBA, 2000 n°96]. L'oxydation de l'éthylène se fait dans une solution aqueuse avec catalyse homogène aux chlorures de cuivre ou de palladium. Le procédé en une étape produit des produits dérivés chlorés (chloroacétaldéhyde) qui sont aisément dégradés/hydrolysés par traitement biologique. Le procédé en deux étapes donne des concentrations considérables de substances chlorées non dégradables qui peuvent être effectivement prétraitées par hydrolyse.

3.4.3 Cétones

L'ACÉTONE : Peut être produite par oxydation de propylène ($C_3H_6 + \frac{1}{2} O_2$), par la déshydrogénation ou l'oxydation de l'isopropanol (C_3H_7OH), ou en co-produit de la production de phénol via le procédé Cumol (isopropylbenzène + O_2) [Autriche UBA, 2000 n°96].

La/le CYCLOHEXANONE/OL : Produit(e) catalytiquement par oxydation de cyclohexane. Les produits dérivés sont des acides adipiques, glutariques et succiniques (acides C1-C5). Le produit intermédiaire de réaction (cyclohexyl ester) est décomposé avec de l'eau. La phase aqueuse de cette hydrolyse contient des acides organiques solubles dans l'eau et le catalyseur (« circuit des eaux usées acides »). La phase organique est lavée au NaOH pour décomposer les esters et les peroxydes, donnant des « eaux usées alcalines ». Le mélange de réaction est ensuite purifié par distillation. Dans les nouvelles installations, la/le cyclohexanone/ol est produit(e) par hydrogénation de phénol.

Questions liées à l'environnement

Eau : Le catalyseur recyclé du circuit des eaux usées acides par cristallisation et peut être amélioré par prétraitement d'oxydation en milieu humide ou extraction (pour réduire la charge organique élevée). Une autre option consiste en la récupération des acides organiques dérivés et en l'incinération des résidus aqueux restants. Les eaux usées alcalines sont traitées (option : récupération des acides organiques), donnant un résidu qui est incinéré. Les eaux usées restantes sont traitées biologiquement avec un degré élevé d'efficacité (élimination DCO > 90 %).

Le MÉTHYL ÉTHYL CÉTONE (MEC) : Produit par déshydrogénation catalytique du butan-2-ol (C_4H_9OH) [Autriche UBA, 2000 n°96].

Le MÉTHYL ISOBUTYL CÉTONE : Ou hexone, produit par auto-condensation d'acétone, suivie d'une hydrogénation sur un catalyseur au palladium en présence d'une résine échangeuse d'ions.

3.4.4 Acides carboxyliques

L'ACIDE ACÉTIQUE : Peut être produit selon trois voies :

A. L'oxydation à l'acétaldéhyde se fait par catalyse dans l'air en présence d'acétate de manganèse entre 50 et 80 °C et 10 barg. Le produit de réaction d'oxydation est distillé afin d'éliminer les gaz, y compris l'acétaldéhyde n'ayant pas réagi, l'acétate de méthyle, l'acétone, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'azote. L'acide acétique glacial brut est obtenu avec des impuretés de formaldéhydes et d'acide formique. La purification finale de l'acide comporte une distillation en présence de permanganate de potassium, de 2-chlorate de sodium ou autres oxydants.

B. L'oxydation catalytique en phase liquide des hydrocarbures légers se fait dans l'air à 150 - 200 °C et 40 - 50 barg. Le produit aqueux de réaction est purifié dans une série de colonnes de distillation produisant des acides acétiques, formiques et propioniques et de l'acétone. Le gaz d'échappement du réacteur, pauvre, est séché et récupéré sur des lits à charbon actif. Le gaz résiduaire est brûlé.

Questions liées à l'environnement
Air : Gaz d'échappement d'hydrocarbure léger provenant des lits à charbon actif ou du système de destruction thermique. Acide acétique, acétaldéhyde, acétone, monoxyde de carbone et autres substances organiques des décharges de pompe à vide. Gaz émis et lavés de l'unité de récupération d'acétone contenant de l'acétone, de l'acétate de méthyle, du benzène, de l'acide acétique, du méthyl éthyl cétone, des esters, du méthanol et certains composants à point d'ébullition élevé. Les techniques de maîtrise spéciales incluent éventuellement l'oxydation thermique des gaz d'échappement du réacteur, avec récupération de chaleur et d'énergie par utilisation des détendeurs de gaz évacué et récupération de la chaleur résiduelle.
Eau : Acide acétique, cétones, méthanol et acétaldéhyde des systèmes à vide. Résidus finaux des acides butyriques et succiniques ; circuits aqueux de l'unité de distillation. Eau de l'unité de récupération d'acétone contenant du méthanol, de l'éthanol et des traces d'acétone et de sels de sodium. Les décharges de la distillation avec extraction d'eau de l'acide propionique contiennent de l'acide propionique, de l'acétylcétone et du 2,4-hexadiène.
Déchets : Déchets des sécheurs, lits de charbon actif et systèmes de catalyse. Produits de corrosion contenant un mélange de verre et plomb contaminé à l'oxalate de nickel et aux oxydes de chrome et de fer.

C. La carbonylation de méthanol peut faire usage de cuves fabriquées en Hastelloy C à des pressions de 700 barg avec des systèmes de catalyseur au cuivre/cobalt en présence d'iode. Une alternative consiste à utiliser des complexes de rhodium/phosphine comme système de catalyseur et de l'iodure d'hydrogène/méthyle comme promoteur à des pressions de 33 - 36 barg et à des températures de 150 - 200 °C. La purification implique une distillation multiple pour éliminer le mélange de catalyse, l'eau, les acides mélangés et les autres impuretés.

Questions liées à l'environnement
Air : Gaz évacués à haute pression issus du réacteur, absorbés et lavés dans un système de récupération des fractions légères avant évacuation vers une unité de destruction thermique ; ils contiennent de petites quantités d'iodure d'hydrogène. Les fractions légères émises issues des deux premières colonnes de distillation passant par un système d'absorption à basse pression contiennent de l'acide acétique refroidi avant d'être évacuées vers une unité de destruction thermique, contenant encore de petites quantités d'iodure d'hydrogène. Les techniques spéciales de maîtrise incluent éventuellement des laveurs de gaz d'échappement utilisant du méthanol ou de l'acide qui est recyclé dans le procédé.
Eau : Liqueur du laveur d'iode pendant l'addition du catalyseur. Liqueur issue des fractions légères de la colonne finale des laveurs, contaminée avec de l'acide acétique.
Déchets : Fractions lourdes de la colonne des acides lourds (comprenant des acides propionique et acétique avec des sels de potassium et des catalyseurs).

L'ACIDE ACRYLIQUE est produit par oxydation catalytique du propylène via l'acroléine intermédiaire ($C_3H_6 + O_2$) [Autriche UBA, 2000 n°96]. Le produit est généralement séparé à partir d'une solution aqueuse (20 - 25 %) par extraction. Les émissions sont réduites au minimum en incinérant les eaux usées et les gaz résiduels.

L'ACIDE ADIPIQUE : La fabrication commerciale de l'acide adipique est obtenue en deux étapes. Au cours de la première étape, l'oxydation du cyclohexane ou l'hydrogénation du phénol donne un mélange de cyclohexanone/cyclohexanol (connu comme alcool-cétone). Au cours de la deuxième étape, l'alcool-cétone est oxydé par catalyse (cuivre, sels de vanadium) avec de l'acide nitrique. Les produits dérivés sont de l'acide glutarique, de l'acide succinique et des oxydes nitreux, en particulier du N_2O . Les NO_x sont extraits avec de l'air, donnant un courant de gaz d'échappement. L'eau est éliminée du mélange de réaction par distillation, donnant un courant d'eau usée. L'acide adipique est isolé et purifié par cristallisation/centrifugation en deux étapes et lavage à l'eau.

Dans le passé, plusieurs fabricants ont utilisé la méthode d'oxydation à l'air (plutôt qu'à l'acide nitrique) de l'alcool-cétone pour produire de l'acide adipique. Ce procédé génère toutefois de l'acide adipique de faible qualité et ne représente pas une option commerciale. Les recherches sur le procédé de carbonylation de butadiène (qui ne produit pas d'émissions de N_2O) ont été abandonnées en raison de coûts excessifs.

Questions liées à l'environnement

Air : Les quantités considérables de dégagements d'oxyde nitreux (N_2O) issues des colonnes d'épuration et des unités de cristallisation (estimées à 300 g de N_2O par kilogramme d'acide adipique produit - Thiemens & Trogler, 1991). Les gaz évacués riches en N_2O peuvent être réutilisés de deux façons :

- en les brûlant à haute température en présence de vapeur pour produire de l'acide nitrique (ce qui permet d'utiliser le N_2O des gaz évacués et évite également la génération de N_2O dans la production d'acide nitrique) ;
- en utilisant le N_2O pour oxyder de façon sélective le benzène et obtenir du phénol. Une société américaine a suggéré que remplacer la méthode de traitement thermique des gaz évacués par cette alternative pouvait réduire les coûts de production de 20 %.

Si le N_2O n'est pas réutilisé, les deux techniques de bout de chaîne les plus utilisées sont la décomposition catalytique et la destruction thermique.

- a) La *décomposition catalytique* recourt aux catalyseurs à base d'oxyde de métal (MgO par exemple) pour décomposer le N_2O en N_2 et O_2 . La chaleur générée par la réaction fortement exothermique peut servir à produire de la vapeur. Généralement, le catalyseur doit être remplacé deux fois par an. Une version plus simple, à passe unique de cette technique est à l'étude aux États-Unis.
- b) La *destruction thermique* implique la combustion des gaz évacués en présence de méthane. Le N_2O tient lieu de source d'oxygène et est réduit en azote avec émissions de NO et de N_2O résiduel. Le procédé de combustion peut être utilisé pour produire de la vapeur. La chaleur de la décomposition du N_2O , combinée à l'énergie du combustible, contribue à la production de vapeur à faible coût.

Le Tableau 3.8 donne un aperçu des techniques mises en oeuvre en Europe et de leur efficacité. Les technologies des fours de réduction ont été développées par Bayer et mises en service en 1994. L'autre producteur allemand, BASF, a installé un système catalytique dans son usine de Ludwigshafen en 1997. En juin 1998, la société française Alsachimie, une filiale de Rhodia, a mis en route un système pour convertir du N_2O en acide nitrique sur le site de Chalampe.

Les coûts de la décomposition catalytique et de la destruction thermique sont généralement comparables. Le recyclage du N_2O pour la fabrication d'acide nitrique peut représenter une option rentable dans certaines circonstances. Le Tableau 3.9 présente un calcul à titre indicatif seulement des coûts d'abattement sur la base des coûts d'investissement d'un rapport sur une installation allemande.

Autres émissions : Particules d'acide adipique résultant du séchage et de la manutention. Autres substances organiques résultant des matières premières d'alimentation, des absorbeurs et des colonnes de purification sur la section de l'alcool-cétone. Acides caproïques, adipiques, valériques, butyriques, propioniques et acétiques (qui ont tous une odeur piquante) résultant de la manipulation et du stockage de l'acide.

Eau :

Étape cyclohexanone/ol : Catalyseur et substances organiques résultant de la purification de l'alcool-cétone. Eau huileuse. Effluents à pH faible contenant des acides adipiques, boriques, glutariques et succiniques avec cuivre, vanadium et acide sulfurique. Des techniques spéciales de maîtrise sont des systèmes à échange d'ions servant à éliminer les sels inorganiques tels que les sels de vanadium et cuivre des catalyseurs, et l'évaporation et cristallisation pour récupérer l'acide borique et autres produits dérivés. Les autres composants organiques des eaux usées sont traités biologiquement. Les charges organiques peuvent être réduites par une séparation de phase optimisée et extraction avec incinération de la phase organique.

Étape acide adipique : La liqueur-mère de la première centrifugation (de l'acide adipique brut) est partiellement recyclée vers le réacteur d'oxydation et une purge est traitée pour récupérer le HNO_3 , le catalyseur et les acides organiques. La liqueur-mère et l'eau de purge de la deuxième centrifugation sont réutilisées au cours de l'étape de première centrifugation. Le courant d'eau usée issu de la distillation est traité biologiquement avec un degré élevé d'efficacité (élimination DCO > 90 %). En séparant ensuite les courants d'eau de refroidissement non contaminés, en recyclant les courants aqueux d'évacuation, en récupérant le HNO_3 et par le passage d'un fonctionnement discontinu en fonctionnement continu dans une installation existante, le débit des eaux usées pourrait être réduit de 98 % et la charge en DCO de 86 % (Bayer). Les émissions après traitement biologique sont < 3 kg COT par t de produit.

Déchets : Catalyseur à l'alcool-cétone résultant du nettoyage de l'installation. Résidus organiques non volatiles et résidus organiques de récupération résultant de la production d'alcool-cétone. Déchets d'arrêt, c'est-à-dire sable contaminé au goudron, résidus d'agents oxydants, précipités de décantation de l'alcool-cétone. Balayages d'acide borique. Résidus de lavage à la soude.

Pays	Fabricant	Technique	Efficacité en 2000	Date de mise en service
R.U.	Du Pont	Thermique	94 %	1998
France	Rhodia	Conversion en HNO ₃	98 %	1998
Allemagne	Bayer	Thermique	96 %	1994
Allemagne	BASF	Catalytique	95 %	1997

Tableau 3.8 : Mise en oeuvre des options de réduction de N₂O dans les installations européennes d'acide adipique
[Ecofys / AEA Technology, 2001 n°150].

Coût d'investissement (million €)	12,8		
Coûts annuels (million €)	1,3		
Réduction des émissions annuelles (tonnes)	55100		
Rentabilité à un taux d'escompte de	4 %	2 %	6 %
Rentabilité (réduction €/t N ₂ O réduit)	44	42	48
Rentabilité (réduction €/t CO ₂ réduit)	0,1	0,1	0,2
Sur la base des hypothèses suivantes : a) Le coût d'investissement initial est de 12,8 millions € en 1990 (27 millions DM selon les prix de 1995). b) Les coûts récurrents annuels sont estimés à 10 % des coûts d'investissement. c) L'option a une durée de vie de 15 ans. d) L'installation traite 58000 tonnes de N ₂ O par an et élimine efficacement 95 % des émissions.			

Tableau 3.9 : Synthèse des coûts de réduction de N₂O dans les installations de production d'acide adipique
[Ecofys / AEA Technology, 2001 n°150].

L'ACIDE CARBOXYLIQUE : L'acide glyoxylique sert dans la production de vanilline, d'éthyle vanilline, d'allantoïne, de résines échangeuses d'ions et comme matière brute dans l'industrie pharmaceutique. Quelques autres procédés existent pour la production d'acide glyoxylique [Autriche UBA, 2000 n°131] :

- * **Oxydation du glyoxal :** Une solution de glyoxal dans de l'eau est oxydée avec de l'acide nitrique ou des oxydes d'azote. Dans la première étape de séparation, l'acide oxalique est cristallisé à une température avoisinant les 20 °C. L'acide glyoxylique se cristallise après refroidissement ultérieur à des températures entre -10 °C et 0 °C.
- * **Oxydation de l'acétaldéhyde :** Pendant l'oxydation de l'acétaldéhyde pour la production de glyoxal, de l'acide glyoxylique à 10 % est produit. Une augmentation de température et des concentrations plus élevées d'acide nitrique donnent des quantités plus élevées d'acide glyoxylique.
- * **Oxydation de l'éthylène :** L'éthylène est oxydé à l'acide nitrique en acide glyoxylique en présence de sel de palladium.
- * **Ozonolyse de l'anhydride maléique :** La matière brute pour la production d'acide glyoxylique par ozonolyse est l'anhydride maléique. Le procédé se fait à des températures se situant entre -15 et -25 °C. Les produits dérivés sont l'acide formique et l'acide carbonique. Les avantages en sont que l'acide nitrique est remplacé par de l'ozone pour l'oxydation et, donc, une diminution des émissions est envisageable. L'inconvénient de ce procédé est la grande quantité d'énergie électrique nécessaire pour la production d'ozone. Cette méthode produit les émissions suivantes :
 - *Émissions dans l'air :* Les gaz d'échappement des installations d'ozonolyse sont incinérés.
 - *Déchets :* Les produits liquides dérivés, les solvants contaminés et les résidus de distillation des installations d'ozonolyse peuvent être incinérés.

L'ACIDE CHLOROACÉTIQUE : La chloration de l'acide acétique produit de l'acide (mono) chloroacétique. Le produit dérivé HCl est refroidi, condensé et recyclé dans le réacteur et toute acidité résiduelle est éliminée dans un épurateur. L'acide dichloroacétique et les produits dérivés d'hydrogène sont convertis en acide monochloroacétique, du gaz HCl et en certains aldéhydes indésirables (éliminés dans un épurateur alcalin). L'excès d'hydrogène est évacué dans l'atmosphère [InfoMil, 2000 n°83]. L'eau évacuée contient de fortes charges de substances organiques chlorées (voir Tableau 3.10), mais est traitable biologiquement.

L'ACIDE FORMIQUE : Peut être produit comme dérivé de la fabrication d'acide acétique (oxydation catalytique en phase liquide) ou à partir de voies basées sur le formiate de méthyle, le formiate de méthyle via formamide ou le formiate de sodium [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

L'ACIDE MÉTHACRYLIQUE : Fabriqué par procédé à base d'acétone cyanhydrine ou par oxydation catalytique en phase gazeuse d'isobutylène ou de butanol tertiaire. Le procédé à l'acétone cyanhydrine comporte cinq étapes commençant par la conversion de la cyanhydrine en un amide dans un récipient de réaction à agitation. L'amide est ensuite hydrolysé en acide méthacrylique. L'acide méthacrylique est récupéré dans un séparateur de phase et purifié par distillation. Le matériau organique est récupéré pour recyclage et l'acide usé peut également être récupéré.

Questions liées à l'environnement
Air : Gaz évacués du séparateur de dérivés acides. Gaz évacués du réacteur et de l'hydrolyseur contenant du monoxyde de carbone, du dioxyde de soufre et des composés organiques, notamment de l'acide méthacrylique. Les techniques de maîtrise incluent la destruction des gaz évacués hautement combustibles dans un brûleur à gaz.
Eau : Flux d'eau des systèmes à vide contenant des substances organiques. Eau usée de l'unité de récupération des substances organiques. Techniques spéciales de maîtrise qui incluent la récupération des substances organiques des eaux de purge.

L'ACIDE PROPIONIQUE : Fabriqué soit comme produit dérivé de la fabrication d'acide acétique, soit par procédé OXO [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

L'ACIDE TÉRÉPHTALIQUE : Fabriqué tout d'abord par oxydation de paraxylène dans un liquide transport d'acide acétique pour produire de l'acide téréphtalique brut, puis par hydrogénation catalytique sélective du produit brut pour permettre la récupération d'acide téréphtalique pur. Les deux étapes d'oxydation et de purification emploient la cristallisation des produits de réaction, suivie par la séparation solide/liquide (avec une centrifugeuse ou un filtre) et le séchage des solides pour récupérer l'acide téréphtalique pur à partir des solvants de procédé / produits dérivés. Des techniques spéciales de maîtrise incluent : la récupération de l'acide organique dérivé et des traces de catalyseur comme résidu solide ; l'optimisation des conditions du réacteur pour minimiser la production de produits dérivés ; lagunes pour traiter les charges DBO d'intensité maximale (provenant du lavage d'équipement ou des blocages du procédé) et incinération des gaz évacués [Environment Agency (E&W), 1999 n°7] [InfoMil, 2000 n°83].

Questions liées à l'environnement
Air : Gaz évacués de l'étape d'oxydation contenant du monoxyde de carbone, de l'acide acétique, de l'acétate de méthyle, du paraxylène et du méthylbromure. Évacuation de la colonne de récupération de solvant (contenant du monoxyde de carbone, de l'acétate de méthyle, du paraxylène et de l'acide acétique). Évacuation à l'atmosphère de l'absorbeur (contenant de l'acide acétique et de l'acétate de méthyle). Émissions de l'épurateur de l'installation contenant de l'acide téréphtalique et de l'acide acétique. Évacuations des séchoirs de gaz d'échappement (contenant de l'acétate de méthyle, de l'acide acétique et du paraxylène).
Eau : Condensat aqueux de récupération de solvant et des colonnes de déshydratation de l'acide acétique contenant de l'acide acétique, du formaldéhyde, de l'acétate de méthyle, du paraxylène et du méthanol. Eaux usées de purification de l'acide téréphtalique brut contenant de l'acide paratoluïque, de l'acide téréphtalique, de l'acide benzoïque et autres acides organiques avec sels de cobalt et manganèse. Condensat aqueux issu des inducteurs de vapeur du système de cristallisation pour le traitement des résidus. Récupération des produits dérivés. Traitement biologique de par les charges élevées de DBO.
Déchets : Gâteau de filtration de la zone de récupération des résidus.

3.4.4 Esters

L'ACRYLATE : Produit par estérification de l'acide acrylique avec divers alcools (CH_3OH ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ par exemple) [Autriche UBA, 2000 n°96]. Les émissions très odorantes sont **réduites au minimum** en incinérant les eaux usées et les gaz évacués.

Le TÉRÉPHTHALATE DE DIMÉTHYLE (DMT) : Sert à produire des résines polyester pour fibres et pellicules photographiques. Le téréphtalate de diméthyle est produit par oxydation de p-xylène et de méthanol avec estérification concurrente. Au cours de la première étape d'oxydation, le p-xylène est oxydé par catalyse à l'air en acide paratoluïque et eau. La première étape d'estérification convertit l'acide paratoluïque et le méthanol en ester méthylique paratoluylacétique et en eau. **L'ester méthylique paratoluylacétique** est ensuite oxydé en téréphtalate de méthyle et eau. Au cours de la seconde étape d'estérification, le téréphtalate de diméthyle et l'eau sont obtenus à partir téréphtalate de méthyle et de méthanol. Le téréphtalate de diméthyle brut est purifié par distillation. Le méthanol utilisé dans la production de téréphtalate de diméthyl peut être recyclé à partir de l'étape de polymérisation (production de PET). Le courant d'eau usée peut être incinéré, mais aussi traité dans une station de traitement des eaux usées. Même si la réaction est exothermique, une grande quantité d'énergie est requise pour conserver le procédé à la bonne température (au-dessus du point de fusion des produits). Le téréphtalate de diméthyle peut également être produit par estérification de l'acide téréphtalique et du méthanol [InfoMil, 2000 n°83] [Autriche UBA, 2000 n°96].

Questions liées à l'environnement
Air : Les concentrations élevées de poussière organique dans les gaz d'évacuation du réacteur d'oxydation sont réduites par refroidissement (avec récupération de chaleur), lavage (pour éliminer les composés polaires) et filtrage au charbon actif. Les résidus organiques sont incinérés et les gaz d'échappement filtrés (pour éliminer le cobalt et le manganèse). Les gaz d'évacuation sont lavés dans un épurateur et les gaz résiduels sont incinérés.
Eau : Le flux d'eaux usées est incinéré.
Déchets : Les déchets dangereux sont incinérés.
Énergie : Procédé exothermique avec récupération d'énergie.

L'ACÉTATE D'ÉTHYLE : Produit par estérification de l'acide acétique et du méthanol ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ou à partir d'acétaldéhyde en appliquant la réaction Tishchenko [Autriche UBA, 2000 n°96].

3.4.6 Acétates

L'ACÉTATE DE VINYLE : Peut être produit par oxydation d'éthylène ($\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$) ou addition catalytique d'acétylène à de l'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$). L'éthylène, l'acide acétique et l'oxygène sont soumis à une réaction en phase gazeuse à 160 °C et 8 barg sur un catalyseur métallique noble à base de palladium, d'or et d'acétate de potassium sur un support de billes de silicium. Le produit est désactivé, le dioxyde de carbone est éliminé au moyen de carbonate de potassium chaud et l'oxygène non converti et l'éthylène sont recyclés. Il y a formation de produits dérivés à savoir l'acétaldéhyde, l'acétate d'éthyle et des esters supérieurs. Un courant de purge empêche l'accumulation de matières inertes. L'acide acétique non converti est séparé du produit brut par distillation et est recyclé. L'acétate de vinyle est purifié dans une série de colonnes de distillation [Environment Agency (E&W), 1999 n°7]. De l'acétate de vinyle peut également être produit à partir d'acétylène et d'acide acétique.

Questions liées à l'environnement
Air : Hydrocarbures issus de la boucle de purge du réacteur. Dioxyde de carbone issu du système d'absorption/désorption.
Eau : Acétate de sodium dans l'effluent aqueux neutralisé issu du stripping de l'eau.
Déchets : Les produits à point d'ébullition élevé, les fractions légères, etc. servent de combustibles.

3.4.7 Éthers

Les ÉTHERS DE GLYCOL : Des **éthers de glycol (mono, di et supérieurs)** sont produits par catalyse à partir d'un oxyde d'alkène (oxyde d'éthylène ou de propylène) et d'un alcool (méthanol ou n-butanol). Les produits sont purifiés par distillation et les courants résiduels (contenant le catalyseur) sont incinérés [InfoMil, 2000 n°83].

Questions liées à l'environnement
Air : COV, oxyde d'éthylène et oxyde de propylène (principalement de sources fugitives).
Eau : Traitement biologique.
Déchets : Non significatif.
Énergie : Procédé exothermique.

Le MÉTHYL TERTIOBUTYL ÉTHER : Le **MTBE** est un additif important pour l'essence : on trouvera d'autres informations dans le BREF relatif aux raffineries. Une production moindre résulte de la déshydrogénation de l'isobutane et de son oxydation [Autriche UBA, 2000 n°134]. La majorité du MTBE est toutefois générée par addition de méthanol à l'isobutène en présence d'un catalyseur acide ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_8$). Le produit brut est purifié par distillation. Un mélange de raffinerie (contenant divers butanes, butènes et isobutènes) est utilisé comme matière première d'alimentation et, après que le **2-méthylprop-1-ène** (isobutène) a été mis à réagir, les autres composés sont renvoyés en raffinerie. Le méthanol est récupéré. Les produits dérivés de l'alcool butylique tertiaire, du diméthyle éther et du diisobutène peuvent être utilisés comme combustibles [InfoMil, 2000 n°83] [Autriche UBA, 2000 n°134].

Questions liées à l'environnement
Air : Technologies en : avec système de récupération des gaz. Pertes de COV principalement à partir de sources fugitives.
Eau : Les eaux usées sont traitées physiquement (élimination de sable / huile par filtration et gravité) et biologiquement.
Déchets : Pas de déchets de procédé significatifs relevés. Catalyseur usé traité en mode externe. Les liquides restants sont recyclés ou aussi traités en mode externe.
Énergie : Procédé exothermique.

3.4.8 Époxydes

L'oxyde d'éthylène est considéré en détail comme procédé à titre illustratif au Chapitre 9.

L'OXYDE DE PROPYLÈNE : Peut être produit par oxydation indirecte de propylène avec des peroxydes d'hydrogène ou acides peroxycarboxyliques (procédé à l'oxyrane ($C_3H_6 + C_4H_{10} + O_2$) ou à la chlorhydrine ($2C_3H_6 + 2HOCl + Ca(OH)_2$) [Autriche UBA, 2000 n°96]. Le procédé à l'oxyrane commence par l'oxydation de l'isobutane avec de l'oxygène pur de sorte à obtenir un mélange de t-butylhydroperoxyde (TBHP) et de l'alcool butylique tertiaire (TBA). L'isobutane est récupéré à partir de la solution de TBA/TBHP par distillation et est ensuite mélangé à du catalyseur et du propylène avant d'être mis à réagir dans la section d'époxydation pour obtenir de l'oxyde de propylène. Une distillation ultérieure permet de récupérer le propylène n'ayant pas réagi et le catalyseur pour produire de l'oxyde de propylène pur et du TBA. Le catalyseur récupéré est traité pour être réutilisé dans une centrifugeuse et un évaporateur à film, ce qui donne également un produit gazeux qui sert de gaz combustible et un produit combustible solide [InfoMil, 2000 n°83]. La tendance actuelle de la production est de remplacer l'isobutane par de l'éthyle benzène, ce qui entraîne la production de styrène ainsi que d'oxyde de propylène.

Questions liées à l'environnement
Air : Isobutane sortant de l'unité d'oxydation et des analyseurs de la première colonne de distillation. Fuites dues aux pressions et températures élevées du réacteur et de la distillation. Toutes les autres émissions utilisées comme gaz combustibles dans le système de récupération des gaz (émission à la torche par exemple).
Eau : Le lavage caustique dans la distillation d'isobutane crée un flux d'hydrocarbures mixtes qui demande une phase de désorption (stripping) avant traitement biologique.
Déchets : Le combustible solide issu de l'unité de récupération de catalyseur est utilisé dans les installations de production d'énergie et les cimenteries.
Énergie : Les réactions sont exothermiques et de la vapeur est générée à diverses étapes. Le gaz combustible en excès peut être exporté pour sa valeur calorifique.

3.4.9 Anhydrides

L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE : Le gros de la production se fait par la voie de l'acide acétique/ cétène et par carbonylation de l'acétate de méthyle [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

- dans la méthode à l'acide acétique/ cétène, l'acide acétique est décomposé par catalyse (craquage) pour donner du cétène et de l'eau à 700 °C et à pression réduite. Une pression positive peut également être utilisée. Les produits gazeux résultant du procédé contiennent du cétène, de l'acide acétique n'ayant pas réagi et des produits dérivés. Le cétène est ajouté à l'acide acétique sous pression réduite pour donner de l'anhydride acétique récupéré par distillation.
- dans la méthode par carbonylation, le méthanol est d'abord estérifié avec de l'acide acétique (si possible, à partir d'une source recyclée) ou une partie de l'anhydride acétique produit, pour donner de l'acétate de méthyle. La carbonylation de l'acétate de méthyle donne de l'anhydride acétique. Cette méthode est associée à la carbonylation de méthanol en acide acétique.

L'ANHYDRIDE MALÉIQUE : L'anhydride maléique sert à la production de polyesters non saturés, d'acides fumarique et maléique, comme intermédiaire pour la production de pesticides, fongicides, insecticides et herbicides, et comme additif pour huiles de lubrification. En 1991, 36 % des capacités de production d'acide maléique reposaient encore sur l'oxydation de benzène, le reste résultant de l'oxydation de composés en C₄, en particulier le butane et le butène. Une petite quantité d'anhydride maléique est générée en produit dérivé dans la production d'anhydride phtalique [Autriche UBA, 2000 n°130].

L'oxydation de benzène : La plupart des réacteurs utilisent un lit fixe de catalyseurs pour la réaction, mais on utilise également des réacteurs à lit fluidisé. Les divers procédés d'oxydation de benzène utilisent tous des catalyseurs semblables à base de V₂O₅ (éventuellement modifiés au MoO₃). En raison de la réaction extrêmement exothermique, on utilise normalement des réacteurs à faisceau de tubes avec jusqu'à 13 000 tubes à refroidissement externe. Des sels fondus sont utilisés comme liquide d'échange de chaleur circulant pour dissiper la chaleur résultant de la réaction et produire de la vapeur (environ 80 % de la chaleur peut être utilisée pour la production de vapeur). L'oxydation du mélange benzène/air a lieu à 350-450 °C et à 1,5-2,5 bar avec des temps de résidence sur les catalyseurs d'environ 0,1 s et avec un excès d'air. Pour la séparation de l'anhydride maléique du mélange de gaz de réaction, le gaz de réaction est refroidi dans plusieurs échangeurs thermiques. Dans le dernier refroidisseur, la température est inférieure à la température de condensation de l'anhydride et 50 à 60 % de l'anhydride est obtenu directement à partir du mélange de gaz de réaction. Le restant est lavé à l'eau dans la colonne d'absorption pour récupération de produit sous la forme d'acide maléique. 40 % de l'acide maléique est converti en anhydride maléique, normalement par distillation azeotropique avec du xylène. Certains procédés peuvent alors utiliser un évaporateur sous vide à double effet.

Questions liées à l'environnement
Air : L'évacuation de la colonne d'absorption pour récupération de produit contient du CO ₂ , du CO, du benzène, du formaldéhyde, de l'acide maléique et de l'acide formique ; le benzène est récupéré par adsorption (sur charbon actif par exemple) et réutilisé dans le procédé de production. Les émissions fugitives de benzène, d'acide maléique et d'anhydride maléique résultent également du stockage et de la manipulation de ces substances. Émissions de xylène des pompes à vide et de la colonne de désorption de xylène.
Eau : Le contenu en xylène de l'effluent est extrait dans une colonne de désorption de xylène. Eaux usées traitées dans des installations centrales de traitement biologique.
Énergie : Réaction hautement exothermique.

Oxydation de butène : Le principe de l'oxydation de butène est très semblable à l'oxydation de benzène. Encore une fois, on utilise des réacteurs tubulaires à lit fixe avec un catalyseur à base de V₂O₅. La réaction a lieu à 350-450 °C et à 2-3 bar. Les produits dérivés importants de cette réaction sont le CO₂, le CO, le formaldéhyde et les acides acétiques, acryliques, fumariques, crotoniques et glyoxyliques. Une variante du procédé utilise un catalyseur au V₂O₅-H₃PO₄ dans un lit fluidisé et a l'avantage de faciliter l'élimination de la chaleur à des températures constantes de réaction. Contrairement à l'oxydation de benzène, dans le traitement final aucune condensation partielle de l'anhydride maléique n'a lieu. Le gaz de réaction est lavé avec une solution aqueuse à l'acide maléique diluée. La solution diluée d'acide maléique est concentrée sous vide ou à l'aide d'agents d'entraînement à l'eau. Le gaz d'échappement contient de 10 à 20 % des hydrocarbures initiaux pouvant être supprimés par incinération. Les émissions des unités de déshydratation doivent être prises en compte.

Oxydation de butane : Le n-butane est la matière brute la plus économique pour la production d'anhydride maléique. Les conditions du procédé sont semblables à celles pour l'oxydation de benzène. Les catalyseurs sont là encore à base d'oxydes de vanadium, mais ils diffèrent en raison de l'utilisation d'accélérateurs tels que le phosphore et les oxydes de Fe, Cr, Ti, Co, Ni, Mo, etc. Les procédés utilisés sont à lit fixe ou à lit fluidisé (procédé ALMA par exemple). La chaleur de la réaction exothermique est éliminée du réacteur en produisant de la vapeur à pression élevée. Les unités de déshydratation génèrent des émissions. Les gaz d'échappement du réacteur (après lavage) sont brûlés parce qu'ils contiennent du butane de l'alimentation n'ayant pas réagi et du monoxyde de carbone.

L'ANHYDRIDE PHTALIQUE est fabriqué par oxydation catalytique en phase gazeuse (ou liquide) de l'orthoxylène avec de l'air. Les gaz du réacteur sont refroidis et le produit brut récupéré dans des condenseurs avant distillation sous vide jusqu'à obtenir la pureté requise. Les gaz évacués sont soit lavés à l'eau, soit incinérés [Environment Agency (E&W), 1999 n°7] [Autriche UBA, 1999 n°65] [InfoMil, 2000 n°83].

Questions liées à l'environnement
--

Air : Gaz évacués du système condenseur-épurateur cyclique contenant de l'anhydride phtalique, de l'anhydride maléique, des acides divers, du dioxyde de soufre et du monoxyde de carbone. Produits de combustion des résidus incinérés et distillats de tête des colonnes de distillation. Les techniques spéciales de maîtrise incluent l'épuration par voie humide des gaz évacués du condenseur cyclique avec récupération d'anhydride maléique par des procédés tels que la déshydratation azéotropique ; incinération catalytique des gaz résiduels de l'épurateur ou des gaz évacués du condenseur si aucun épurateur n'est installé ; incinération ou utilisation comme combustible de tous les résidus d'hydrocarbures.

Eau : Liqueur acide d'épuration issue de l'épurateur des gaz d'échappement du condenseur cyclique ou eaux usées de récupération de l'anhydride maléique.

Déchets : Résidus organiques solides des colonnes de distillation et des alambics.

QUESTIONS LIÉES AUX EAUX USÉES QUANT AUX COMPOSÉS OXYGÉNÉS. Une étude récente sur les procédés oxygénés en Allemagne quantifie le volume des eaux usées résultant desdits procédés et les charges de DCO/AOX après tout pré-traitement, mais avant tout traitement biologique (**Erreur ! Référence introuvable**). Le sondage présente également les techniques de prétraitement utilisées pour rendre les eaux usées traitables biologiquement (Tableau 3.11).

Produit	Volume des eaux usées (m³/t de produit)				DCO (kg/t produit)				AOX (g/t produit)				
	<0,1	0,1 - 1	1 - 10	>10	<0,1	0,1 - 1	1 - 10	>10	<0,1	0,1 - 1	1 - 10	10 - 100	>100
Formaldéhyde (procédé à l'oxyde)	X				X								
Formaldéhyde (procédé à l'argent)	X				X								
MTBE / T-Butanol / Butène		X			X								
Oxyde d'éthylène		X					X						
Phénol		X					X						
Oxyde de propylène (par procédé à la chlorhydrine)				X				X					X
Acide acétique		X						X					
Ethylène glycol / Propylène glycol		X					X						
Anhydride phtalique			X				X						
Acide adipique			X				X						
Acide acrylique / ester d'acrylate		X			X								
Acétaldéhyde (par oxydation d'éthène)			X					X					
Acétaldéhyde (via éthanol)			X					X					
Éthyl-2-hexanol		X				X							
Isopropanol			X				X						
Éthanol			X			X							
Bisphénol A		X				X							
Éther de glycol		X			X				X				
Méthacrylate de méthyle		X					X						
Anhydride acétique / acide acétique		X					X						
Acétate d'éthyle		X				X							
Méthyl éthyl cétone	X				X								
Acide chloroacétique			X				X						X
1,4-butandiol / formaldéhyde			X					X					
Anhydride maléique			X				X						
Cyclohexanol / cyclohexanone		X					X						

Remarque : Les chiffres incluent toutes les émissions, hors eaux de pluie et évacuations des eaux de refroidissement.

Tableau 3.10 : Quantification des eaux usées résultant des procédés oxygénés
[UBA (Allemagne), 2000 n°88]

Produit	Technique de traitement						
	Incinération	Redissolution	Distillation	Extraction	Sédimentation & floculation	Hydrolyse	Adsorption
MTBE / T-Butanol / Butène			X				
Oxyde d'éthylène		X					
Ethylène glycol / Propylène glycol	X						
Acide acrylique / ester d'acrylate	X						
Acétaldéhyde (par oxydation d'éthène)			X				
Éthyl-2-hexanol			X				
Bisphénol A			X	X			
Anhydride acétique / acide acétique			X				
Anhydride maléique	X						
Cyclohexanol / cyclohexanone				X			

Tableau 3.11 : Techniques de traitement non biologique pour eaux usées des procédés oxygénés
[UBA (Allemagne), 2000 n°88]

3.5 Composés nitrogénés

Le Chapitre 4.1d de l'Annexe 1 de la directive sur la prévention et la réduction intégrées de la pollution (PRIP) porte sur les « composés nitrogénés tels que les amines, les amides, les composés nitrés, les composés nitrés ou les nitrates, les nitriles, les cyanates, les isocyanates ». À partir de cette liste, un procédé illustratif a été choisi pour la production d'acrylonitrile (un nitrile) : celui-ci est décrit au Chapitre 11. Bien qu'il ne s'agisse pas d'une décision consensuelle du groupe de travail technique (TWG), des informations détaillées sont également fournies sur le procédé de production de diisocyanate de toluène (un cyanate) au Chapitre 13.

Le Tableau 3.12 présente les produits organiques nitrogénés les plus importants en Europe (en termes de tonnage). Le tableau indique également quel type de description de procédé est fourni dans le BREF (le cas échéant).

Produit	Capacité de production (kt/an)	Description de procédé ?
Nitrobenzène	1218	
Acrylonitrile	1130	Procédé illustratif
Caprolactame	1095	✓
Aniline	839	✓
MDI	832	✓
Adiponitrile	500	✓
Hexaméthylènediamine	440	✓
TDI	413	Procédé illustratif
Mélanine	270	✓
Méthylamine	248	✓
Éthanolamine	223	✓
Éthylène amine	138	✓
Acrylamide	114	✓

Tableau 3.12 : Substances organiques nitrogénées ayant des capacités européennes de production dépassant les 100 kt/an
[UBA (Germany), 2000 n°89] selon les données du Standard Research Institute (SRI), Directory of Chemical Products Europe, Vol. II, 1996.

3.5.1 Amines

Les amines sont dérivées de l'ammoniac par remplacement d'un ou plusieurs des atomes d'hydrogène par des groupes alkyles. Les amines sont classées comme primaires, secondaires ou tertiaires selon qu'un, deux ou trois atomes d'hydrogène sont remplacés.

3.5.1.1 Amines aliphatiques

Les ÉTHANOLAMINES : Les trois éthanolamines [monoéthanolamine (MEA), diéthanolamine (DEA) et triéthanolamine (TEA)] sont produites en même temps dans la réaction exothermique de l'oxyde d'éthylène et d'ammoniac. La réaction est exécutée à une température et à une pression élevées, avec de l'ammoniac en excès, pour garantir la conversion complète de l'oxyde d'éthylène. La nécessité d'un catalyseur est fonction des conditions de fonctionnement du réacteur. La distribution relative des éthanolamines dans le produit brut du réacteur peut varier en fonction de la demande du marché. Un rapport élevé entre ammoniac et oxyde d'éthylène est utilisé quand des MEA et DEA sont requises. Les MEA et DEA sont recyclées si les produits souhaités sont la DEA et la TEA [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

Les ÉTHYLAMINES & ISOPROPYLAMINES sont généralement produites dans la même unité de production sur une base de campagnes. Les éthylamines primaires, secondaires et tertiaires sont produites en même temps, mais l'isopropylamine tertiaire est limitée par l'encombrement stérique. La diéthylamine est généralement le produit le plus important, mais la fabrication des divers produits est régie par la demande de leurs marchés respectifs et la capacité à recycler les produits en surplus. Un système de réacteur de base est utilisé au niveau mondial avec des variations sur le système de distillation associé. Les éthylamines/isopropylamines sont fabriquées par réaction en phase gazeuse d'ammoniac anhydre et soit d'éthanol soit d'isopropanol à température et pression élevées en présence d'un catalyseur d'hydrogénation (nickel de Raney par exemple) [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

Les MÉTHYLAMINES : Le procédé unitaire d'ammonolyse est important dans la production d'amines, en particulier les méthylamines de monométhylamine (MMA), de diméthylamine (DMA) et de triméthylamine (TMA). Les méthylamines sont produites à l'équilibre dans l'alkylation catalysée en phase gazeuse d'ammoniac avec du méthanol à 260-320 °C et à une pression supérieure à 20 barg. La réaction exothermique est exécutée sur un lit fixe de catalyseur amorphe de silice-alumine. Le mélange brut de réaction est composé d'excès d'ammoniac, de mono-, di- et triméthylamines, d'eau de réaction et de méthanol n'ayant pas réagi est généralement purifié dans un train de distillation [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

Questions liées à l'environnement
Air : Les émissions de procédé qui contiennent des méthylamines sont acheminées par l'intermédiaire d'un système d'absorption pour permettre la récupération (dans une colonne de désorption) et le recyclage. En raison du seuil d'odeur peu élevé de la monométhylamine, de la diméthylamine et de la triméthylamine, les risques de fuites sont minimisés grâce à la bonne conception des installations de stockage et de manipulation, aux joints sur les pompes et à la minimisation des brides sur les canalisations. Le traitement biologique ou l'incinération peuvent être nécessaires comme systèmes auxiliaires pour éliminer les odeurs.
Eau : Des eaux usées sont générées pendant la réaction et arrivent par les purges d'eau de l'épurateur (contenant des amines solubles et de l'ammoniac). L'utilisation d'eau est réduite au minimum dans les systèmes de lavage. Traitement biologique des eaux usées.
Déchets : Catalyseur usé.

SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRE : L'alkylation des amines forme des sels d'ammonium quaternaire (formule générale $R^+N^+X^-$, X étant normalement un ion d'halogénure et R un groupe aliphatique ou aromatique). Les amines réagissent avec un halogénure d'alkyle pour obtenir l'amine supérieure suivant dans la série et la réaction peut se faire jusqu'à l'étape finale pour produire le sel quaternaire. La triméthylamine est mise à réagir avec du 1,2-dichloroéthane (EDC) pour produire du sel quaternaire chloré sous forme de solution aqueuse. Le procédé implique une réaction exothermique, par lots avec les deux liquides d'alimentation, en excès de 1,2-dichloroéthane, exécutée à 2,5 barg et à 100 °C [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

3.5.1.2 Amines aromatiques

ANILINE : L'une des amines aromatiques les plus importantes est l'aniline. L'aniline est produite aussi bien par réduction du nitrobenzène (procédé Bechamp) que par hydrogénation catalytique du nitrobenzène (en phase gazeuse ou liquide). La production de nitrobenzène et celle d'aniline sont souvent intégrées [Environment Agency (E&W), 1999 n°6].

Questions liées à l'environnement
Air : Les émissions de NOx sont souvent maîtrisées par lavage basique avant émission à l'atmosphère. Les gaz évacués (principalement méthane et hydrogène) ont une valeur calorifique élevée et peuvent servir de carburant ou être incinérés.
Eau : Les eaux alcalines (« eaux rouges ») sont particulièrement toxiques et contiennent des nitrophénols et des picrates lixiviés à partir de la phase organique pendant le lavage. Les concentrations typiques vont de 1 000 à 10 000 ppm. Diverses techniques d'abattement ont été employées, y compris l'oxydation à l'air humide, l'incinération et l'adsorption sur charbon suivie d'une incinération. Le flux d'eau acide est normalement traité dans une installation conventionnelle de traitement biologique après neutralisation.
Déchets : Les résidus catalytiques (cuivre/silice) sont soit enfouis, soit recyclés.

La CYCLOHEXYLAMINE : L'aniline peut ensuite servir à produire de la cyclohexylamine par hydrogénation en phase liquide de l'aniline en présence d'un catalyseur (cobalt, nickel ou ruthénium/palladium) [Environment Agency (E&W), 1999 n°6].

L'ÉTHYLÈNEDIAMINE : La production d'éthylènediamine (éthane-1,2-diamine) implique d'abord la réaction de 1,2-dichloroéthane et d'ammoniac pour obtenir de l'hydrochlorure de diéthylènetriamine intermédiaire. L'intermédiaire est neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium et converti en amines, sel et eau. L'éthylènediamine est séparé par cristallisation et distillation tandis que l'ammoniac et l'hydroxyde de sodium sont récupérés. Les produits dérivés sont la diéthylènetriamine (DETA), des polyamines supérieures et des sels d'ammonium. Du chlorure de vinyle est également formé en raison de la décomposition partielle du 1,2-dichloroéthane [InfoMil, 2000 n°83].

Un procédé à l'éthylènediamine utilisé en Suède n'utilise pas de réactifs chlorés. L'installation fonctionne en deux étapes continues. Au cours de la première étape, de la monoéthanolamine (MEA) est obtenue à partir d'oxyde d'éthylène et d'ammoniac et, dans une deuxième étape, elle est mise à réagir encore une fois avec de l'ammoniac pour obtenir des amines d'éthylène. L'ammoniac qui n'a pas réagi est remis en circulation à chaque étape. Les produits intermédiaires et finaux sont purifiés par distillation.

La **MÉLAMINE** (1,3,5-triazine-2,4,6-triamine) sert à produire des résines de mélamine, des colles et des surfaces décoratives soit à partir de di-cyanamide, soit à partir d'urée [Autriche UBA, 2000 n°95].

- le di-cyanamide peut être converti exothermiquement en mélamine en phase liquide (avec, par exemple, un solvant au méthanol mélangé à de l'ammoniac ou à de l'ammoniaque liquide), mais cela nécessite la récupération et le nettoyage des solvants. Dans la réaction en phase solide, le principal problème est d'éliminer la chaleur de la réaction et minimiser ainsi la formation de dérivés et prévenir la décomposition de la mélamine.
- la mélamine est produite à partir d'urée soit sous haute pression, soit en utilisant des catalyseurs dans une réaction fortement endothermique. Une grande partie de l'urée est décomposée en ammoniac et dioxyde de carbone et est récupérée, pour production d'urée principalement. Les variantes de procédés qui utilisent la haute pression incluent le procédé Allied Chemicals, le procédé Montecantini et le procédé Nissan. Les procédés catalytiques à basse pression incluent le procédé Chemie Linz, le procédé Dutch-Staatsmijnen et le procédé BASF.

3.5.2 Amides

Les amides se caractérisent par un groupe acyle ($-\text{CONH}_2$) attaché à une substance organique comme du méthanimide (HCONH_2), du carbamide (urée).

L'**ACRYLAMIDE** est obtenue par réaction entre de l'acrylonitrile et de l'eau dans un réacteur à agitation continue fonctionnant à 100 °C et à 4 barg et avec un catalyseur à base de cuivre. L'hydrogène sert à activer le catalyseur. Le produit est désorbé à la vapeur à partir de la solution aqueuse obtenue. L'acrylonitrile n'ayant pas réagi peut être recyclé dans le procédé pour donner une conversion chimique presque complète [InfoMil, 2000 n°83].

Questions liées à l'environnement
Air : Acrylonitrile. Les émissions atmosphériques résiduelles sont traitées dans un épurateur.
Eau : Cuivre du catalyseur après séparation par floculation/ précipitation.
Déchets : polymère DMA, boues de cuivre, boue de traitement d'eau usée.
Énergie : Procédé exothermique. Une procédure de récupération d'énergie est réalisée.

URÉE ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) : sert principalement à la production de : fertilisant, additifs pour fourrage agricole, résines et colles (réactions de condensation avec formaldéhyde), mélamine, colorants et vernis. L'urée est produite par réaction exothermique entre de l'ammoniac liquide et du dioxyde de carbone liquide à haute pression (200-250 bar) et à température élevée (160-200 °C) pour former du carbamate d'ammonium. L'utilisation des matières brutes d'ammoniac et de dioxyde de carbone peut être optimisée par récupération et recyclage, et des procédés de « Recyclage total » existent aujourd'hui (soit par recyclage conventionnel, soit par désorption). Le carbamate d'ammonium se décompose par réaction endothermique en urée et en eau à basse pression. La solution d'urée est concentrée en urée fondue dans un évaporateur (des temps de passage réduits sont utilisés pour minimiser la décomposition en ammoniac et en acide cyanique). L'urée peut aussi être cristallisée et ensuite séparée de la solution par centrifugation. L'urée fondue ou les cristaux d'urée peuvent être utilisés comme matière brute pour différents produits ou traités par grelonage ou granulation en produit solide. Des installations plus récentes tendent à utiliser la granulation parce que les gros volumes d'air de refroidissement utilisés dans les tours de grelonage créent une émission d'air non négligeable [Autriche UBA, 2000 n°93]. On pourra trouver un supplément d'information dans le BREF sur les produits chimiques inorganiques à gros volumes et dans la brochure de l'EFMA (European Fertiliser Manufacturer's Association) intitulée « Production of Urea and Urea Ammonium Nitrate ».

Questions liées à l'environnement
Air : Les gaz d'échappement des systèmes de grelonage ou granulation contiennent de l'ammoniac et des poussières d'urée. Cela requiert des mesures de réduction par épurateurs par voie humide, des collecteurs de poussières sèches ou des précipitateurs électrostatiques. L'efficacité de l'élimination de l'ammoniac peut être améliorée en utilisant une solution de lavage

acide, mais cela empêche le recyclage de la solution dans le procédé de production. Le procédé de concentration de la solution d'urée crée un effluent gazeux contenant de l'ammoniac et du dioxyde de carbone.

Eau : La réaction du procédé produit approximativement 300 kg d'eau par tonne d'urée, principalement dans l'unité d'évaporation. Les contaminants, ammoniac et dioxyde de carbone, sont éliminés par désorption ou distillation. Un hydrolyseur décompose les contaminants d'urée en NH_3 et CO_2 (pour réutilisation dans le procédé).

3.5.3 Composés nitreux / nitrés / au nitrate

Les deux principales réactions de nitration sont la nitration des hydrocarbures aromatiques et la production d'explosifs [Environment Agency (E&W), 1999 n°6]. Un certain nombre de problèmes se posent quelle que soit la combinaison agent/réaction utilisée, notamment :

- * les matériaux bruts et produits présentent une grande diversité
- * de grosses quantités de gaz acide sont générées par le procédé
- * de grosses quantités d'acide en excès sont utilisées pour conduire la réaction
- * les flux gazeux sont produits et sont riches en oxydes d'azote (NO_x). Ils peuvent être dilués avec de l'air pour convertir le NO en NO_2 et peut être alors traité dans un épurateur contenant de l'hydroxyde de sodium faible. Les techniques alternatives sont la récupération par absorption avec de l'acide nitrique et RCS.
- * des cyclones sont souvent utilisés pour éliminer le liquide en surplus.

Dans les **nitratons d'hydrocarbures aromatiques**, le réacteur est chargé avec un matériau organique plus un agent de nitration (souvent un « acide mixte » d'acide sulfurique/acide nitrique) [Environment Agency (E&W), 1999 n°6]. Une vaste plage de conditions opératoires peut être utilisée mais généralement, c'est à pression atmosphérique et à 100 °C. En fin de réaction, le mélange est refroidi dans de l'eau ou de la glace (si possible, en cuve séparée). Les émissions du réacteur peuvent inclure :

- vapeurs acides (en grosse partie, acide nitrique ou sulfurique) de la réaction et du bain de refroidissement
- agent de nitration n'ayant pas réagi résultant de l'usage d'excès pour conduire la réaction
- émissions de COV
- eaux usées acides.

Dans l'étape de séparation, le mélange refroidi est filtré sous pression. Les émissions résultant de cette activité peuvent inclure :

- * filtrat contaminé par de la matière brute et de l'acide n'ayant pas réagi. Une partie peut être recyclée, la plupart est neutralisée avec de la chaux pour former du gypse. Le retraitement du filtrat pour récupérer l'acide sulfurique est plus commun et est préférable du point de vue environnemental.
- * eaux acides usées diluées (issues du lavage du produit sur le filtre) qui requièrent d'être neutralisées.

Dans les **nitratons explosives**, la glycérine ou la cellulose sont nitrées dans un réacteur avec de l'acide mixte à environ 0 °C. Cela génère des effluents gazeux d'oxydes d'azote. Les émulsions refroidies qui en résultent sont séparées et lavées à l'eau et au carbonate de sodium. L'acide usé issu de la séparation est distillé pour obtenir les composés d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Cela peut produire des émissions d'acide nitrique et d'acide sulfurique résultant de la distillation, et des eaux usées acides.

3.5.4 Nitriles

L'acrylonitrile est le nitrile le plus important commercialement et est considéré en détail en tant que procédé illustratif.

L'**ADIPONITRILE** est un intermédiaire de synthèse du nylon. Il peut être produit par hydrocyanation de butadiène ou électro-hydrodimérisation de l'acrylonitrile. L'électro-hydrodimérisation d'acrylonitrile est effectuée dans des réacteurs qui contiennent des électrodes **d'acier au carbone** avec placage au plomb. Le courant d'adiponitrile brut est distillé sous vide pour produire un flux de produit et des fractions à point d'ébullition élevé ou bas pour incinération. Un cristalliseur sert à récupérer la majorité des espèces de phosphate et de borate à partir de l'électrolyte. La phase aqueuse du cristalliseur est envoyée pour élimination du plomb dans laquelle de l'hydrogénosulfure de sodium est ajouté afin d'obtenir une boue de plomb pour séparation par centrifugation [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

L'HEXAMÉTHYLÈNEDIAMINE : L'adiponitrile peut être hydrogéné par catalyse pour produire de l'hexaméthylènediamine (HMD) par un procédé soit à haute pression, soit à basse pression. Dans le procédé à haute pression, l'ammoniaque liquide sert à supprimer la formation de produits dérivés et avec des températures normales d'hydrogénation de 80-150 °C, cela entraîne des pressions de fonctionnement dans une fourchette de 200-340 barg maintenant l'ammoniaque en phase liquide. Dans le procédé à basse pression, les alcools et/ou bases aqueuses servent à supprimer la formation de produits dérivés. Le catalyseur d'hydrogénation peut être une boue de catalyseur ou un lit fixe de cobalt, fer, ruthénium ou nickel de Raney réduit [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

3.5.5 Cyanates / isocyanates

Les cyanates et isocyanates contiennent le radical $-NCO$. Les monoisocyanates sont utilisés commercialement, mais le terme se réfère habituellement aux diisocyanates.

Le DIISOCYANATE DE DIPHÉNYLMÉTHANE (MDI) est une matière brute pour la production de résines de polyuréthane [InfoMil, 2000 n°83]. Le MDI est produit par phosgénation de 4,4'-diaminodiphénylméthane (DADPM). La production de matériaux bruts, phosgène et DADPM, est hautement intégrée dans le procédé. Le phosgène est préparé en continu à partir de gaz chloré et de monoxyde de carbone sur un catalyseur au carbone, puis condensé. Le DADPM est préparé à partir de formaldéhyde et d'aniline avec un catalyseur à l'acide chlorhydrique. Après la réaction, le HCl est neutralisé à l'hydroxyde de sodium, et la saumure de chlorure de sodium qui en résulte est séparée par gravité du DADPM pour traitement de l'effluent. L'inhibiteur de méthanol dans le formaldéhyde part avec l'eau de procédé. Le DADPM est lavé à l'eau pour éliminer les traces de sel et strippé à la vapeur / azote pour éliminer les résidus d'aniline. L'aniline est condensée et stockée pour réutilisation dans la production de DADPM. Les substances non condensables de la récupération d'aniline et les gaz évacués du réacteur sont envoyés vers l'unité de traitement des effluents gazeux. Le produit DADPM est stocké avant phosphogénéation.

Dans la section phosphogénéation, le phosgène condensé est absorbé dans du monochlorobenzène (MCB) et passé au réacteur de phosphogénéation pour réagir avec du DADPM. Le gaz de réaction est principalement constitué de HCl et phosgène et est recyclé dans la colonne d'absorption. Les gaz évacués de la colonne d'absorption (principalement le HCl du réacteur de phosphogénéation et du monoxyde de carbone) sont redirigés vers la section de récupération de HCl où celui-ci est comprimé et exporté.

Le mélange MDI brut est séparé du solvant au MCB en trois étapes. Tout d'abord, le mélange au MDI est dégazé thermiquement. Le phosgène récupéré est renvoyé dans la colonne d'absorption de la section de phosphogénéation et le MCB est stocké pour réutilisation. Deuxièmement, le mélange au MDI est purifié dans un système à vide et dé-chloré (pour éliminer le HCl) par désorption de l'azote. Les gaz générés ici sont envoyés vers l'unité de traitement des effluents gazeux. Le MCB récupéré est stocké pour réutilisation. De l'isocyanate de phényle est également récupéré pendant la récupération de MCB. L'isocyanate de phényle est converti en isomère de MDI et finit en tant que partie du produit, polymère de MDI, lequel comporte plusieurs isomères de MDI. Dans la section de séparation, le mélange de MDI est divisé en 4,4' MDI pur, des isomères en mélange et du MDI polymère (qui sont tous des produits utiles).

La section de traitement des effluents gazeux gère les émanations et les vapeurs de procédé résultant des conditions de stockage du MCB, du HCl et de l'aniline. Les émanations de la section DADPM et du stockage de l'HCl et de l'aniline sont refroidies pour condenser et recycler les vapeurs de DADPM. Les gaz non condensés sont traités dans un épurateur à la soude avant émission dans l'atmosphère. Les autres

émissions éventuelles du stockage de MCB, la section de séparation de MDI/ MCB et la section de séparation du MDI sont réfrigérées et ensuite conduites dans un épurateur à eau et un épurateur à la soude en série avant dégagement à l'atmosphère. Les liquides de l'épurateur sont traités dans l'unité de traitement de l'eau du procédé.

Le traitement de l'eau de procédé est constitué de deux parties. La première partie, la section amine-saumure, traite le DADPM, le méthanol, l'aniline et la saumure contenant du phénol à partir de la section DADPM. Le phénol est un contaminant de l'aniline en matière brute. Le méthanol est récupéré par fractionnement et exporté. Le DADPM et l'aniline sont récupérés pour réutilisation par extraction (DADPM dans l'aniline), séparation par gravité et distillation à la vapeur (dernière étape d'élimination de l'aniline et du méthanol avant déversement de l'eau de procédé). Les eaux usées de cette unité sont déversées dans une station centrale de traitement biologique des eaux usées. La deuxième partie du traitement de l'eau de procédé porte sur des drains d'épuration et les eaux de pluie et élimine le MCB par séparation par gravité et distillation à la vapeur. Le MCB récupéré est renvoyé vers le stockage de MCB. L'eau traitée est déversée dans la station centrale de traitement biologique des eaux usées.

Questions liées à l'environnement
Air : Émissions d'effluents gazeux des unités de traitement des effluents gazeux. Émissions fugitives. Toutes les matières brutes, produits intermédiaires et auxiliaires tels que le MCB, l'aniline, le DADPM, le monoxyde de carbone et le HCl sont récupérés pour réutilisation. Les dégagements du procédé et du stockage en réservoir de HCl, d'aniline, de DADPM et de MCB sont traités un épurateur à eau et/ ou caustique avant émission à l'atmosphère.
Eau : L'extraction liquide est appliquée pour éliminer le DADPM. Des dispositifs de désorption à la vapeur sont installés pour éliminer l'aniline et le MCB des déversements d'eau du procédé et de l'épurateur vers l'unité de traitement biologique des eaux de. Le contaminant le plus important est le phénol.
Déchets : Le méthanol et les déchets halogénés de la récupération de MCB à partir de certains matériaux hors spécifications sont incinérés.
Énergie : La production de phosgène, de DADPM et de MDI sont des procédés exothermiques, mais pas au point que les options de récupération thermique telle que la génération de vapeur puissent être appliquées.

3.5.6 Autre

Le **CAPROLACTAME** (2-oxohexaméthylèneimine) est la principale matière brute pour la production de polyamide-6 (nylon). Le caprolactame est produit par la cyclohexanone intermédiaire dont une partie sert de solvant dans la production de peinture. Une unité typique de production de caprolactame est constituée de quatre étapes [InfoMil, 2000 n°83] :

- 1) Installation de production de cyclohexanone (ANON) : La cyclohexanone est produite par catalyse à partir de phénol et d'hydrogène. Les produits dérivés sont le cyclohexanol et les résidus (goudrons). Le cyclohexanol est converti en cyclohexanone tout en générant de l'hydrogène. Le goudron est incinéré afin de générer de la chaleur. Les effluents gazeux des réacteurs contiennent de l'hydrogène et du méthane. Le méthane est une impureté dans l'hydrogène. Les effluents gazeux sont utilisés comme combustible gazeux sur place ou brûlés à la torche.
- 2) Installation de production d'oxime de phosphate d'hydroxylamine (HPO) : l'oxime, l'intermédiaire de base pour la production de caprolactame, est produit par la voie au phosphate. Ce procédé utilise deux circuits circulaires liquides à contre-courant d'un liquide inorganique (nitrate d'ammonium, acide phosphorique et eau) et un circuit organique (constitué principalement de toluène).
- 3) Installation de purification d'oxime de sulfate d'hydroxylamine (HSO) et de caprolactame : l'oxime obtenu par la voie HSO et l'oxime obtenu à partir de phosphate sont convertis en caprolactame par la voie sulfate.
- 4) Installation de finition de caprolactame : le caprolactame est extrait avec du benzène. Un lavage à l'eau élimine ensuite le sulfate d'ammonium et les impuretés organiques. Le benzène restant est évaporé dans un désorbent. Un degré supérieur de purification est obtenu par échange ionique, par traitement catalytique à l'hydrogène, par évaporation et par distillation.

Questions liées à l'environnement

Air : L'installation de cyclohexanone produit des émissions de cyclohexanone, cyclohexanol, benzène et cyclohexane à partir des évacuations du réservoir et des systèmes de vide. L'installation HPO produit des émissions de cyclohexanone à partir des évacuations de réservoir et des systèmes de vide, des émissions de toluène des évacuations de réservoirs, du NOx et du NO à partir de l'unité de traitement catalytique de NOx. L'installation HSO produit des émissions de cyclohexanone et de benzène à partir des évacuations de réservoir et des systèmes de vide, des émissions de SO₂, du NOx et du NO à partir de l'unité de traitement catalytique de NOx. Les effluents gazeux des installations HPO et HSO sont utilisés comme combustible ou brûlés à la torche. Les effluents gazeux comportant de l'oxyde nitrique et de l'ammoniac sont convertis en azote et en eau sur un catalyseur. Les réservoirs de benzène sont raccordés à une unité de destruction de vapeur. Les évacuations des réservoirs de stockage d'oléum, de phénol et d'ammoniac sont dotées d'épurateurs d'eau. Les lignes d'équilibrage servent à réduire les pertes résultant du chargement ou du déchargement.

Eau : Après désorption de l'effluent à la vapeur, les contaminants résiduels principaux sont le caprolactame, le cyclohexanone et l'oxime, et l'effluent peut être traité biologiquement. Les principales charges COT sont issues de la production de cyclohexanone. Pour la fabrication de caprolactame à partir de cyclohexanone, le volume spécifique d'eau est dans la fourchette de 0,1 à 1 m³/t et la charge DCO est de 1 à 10 kg/t. Bien que l'ammoniac puisse être séparé comme produit vendable, les effluents peuvent encore contenir des charges considérables d'ammoniac qui peuvent être réduites par nitrification / dénitrification biologique.

Déchets : Le goudron de la production de cyclohexanone est incinéré. Les catalyseurs sont récupérés.

Énergie : La récupération de la chaleur usée est couramment appliquée.

La **PYRIDINE** (N(CH₃)₅) est fabriquée au niveau mondial par ammonolyse catalysée d'acétaldéhyde et de formaldéhyde. La **méthylpyridine** est un produit dérivé du procédé de fabrication au 2,2'-dipyridyle qui implique l'usage de pyridine. Une fraction en lot de **diméthylepyridine** peut être produite comme produit dérivé d'une installation de récupération de pyridine par voie humide.

PROBLÈMES DES EAUX USÉES LIÉS AUX COMPOSÉS NITROGÉNÉS. Une étude récente sur les procédés nitrogénés en Allemagne quantifie le volume des eaux usées résultant desdits procédés et les charges DCO/AOX après chaque prétraitement, mais avant tout traitement biologique (Tableau 3.13). L'étude enregistre également les techniques de prétraitement utilisées pour rendre les eaux usées traitables biologiquement (Tableau 3.14).

Produit	Volume des eaux usées (m ³ /t de produit)				DCO (kg/t produit)				AOX (g/t produit)				
	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	10 -100	>100
Nitrobenzène		X			X					X			
Acrylonitrile			X				X						
Caprolactame		X					X				X		
Aniline (hydratation de nitrobenzène)			X				X			X			
Aniline (réduction au fer)			X			X							
TDA			X					X					
TDI (+phosgène)			X				X					X	
éthanolamine		X				X							
MDA			X			X							
MDI (+phosgène)		X			X					X			

Remarque : Les chiffres incluent toutes les émissions, hors les évacuations d'eau de pluie et eau de refroidissement.

Tableau 3.13 : Quantification des eaux usées résultant des procédés nitrogénés
[UBA (Allemagne), 2000 n°88]

Produit	Technique de traitement						
	Incinération	Désorption (stripping)	Distillation	Extraction	Sédimentation & floculation	Hydrolyse	Adsorption
Nitrobenzène		X		X			
Acrylonitrile	X		X				
Caprolactame							
Aniline (hydratation de nitrobenzène)		X	X				
Aniline (réduction au fer)			X	X			
TDA	X	X		X			
TDI (+phosgène)	X						
MDA			X	X			

Tableau 3.14 : Techniques de traitement non biologique pour les eaux usées des procédés nitrogénés
[UBA (Germany), 2000 n°88]

3.6 Composés halogénés

L'Annexe 1 à la Directive **PRIP** ne traite pas en détail en quoi les produits peuvent être considérés comme halogénés, mais le Tableau 3.15 présente les produits organiques halogénés les plus importants en Europe (en termes de tonnage). Le tableau indique également quel type de description de procédé est fourni dans le BREF (le cas échéant).

Produit	Capacité de production (kt/an)	Description de procédé ?
1,2-dichloroéthane (DCE)	10817	Procédé illustratif
Chlorure de vinyle monomère (CVM)	6025	Procédé illustratif
Chlorométhane	466	
Perchloréthylène	434	
Dichlorométhane	321	
Chloroforme	318	
Épichlorhydrine	290	✓
Chlorure d'allyle	244	✓
Chlorobenzène	233	
Tétrachlorométhane	205	
Trichloréthylène	202	
Chlorure d'éthyle	107	

Tableau 3.15 : Substances organiques halogénées et capacités européennes de production dépassant les 100 kt/an

[UBA (Allemagne), 2000 n°89] selon les données du Standard Research Institute (SRI), Directory of Chemical Products Europe, Vol. II, 1996.

Les produits chlorés ont une importance commerciale prépondérante tandis que les produits bromés en gros volumes sont rares. La réaction d'halogénéation la plus importante commercialement parlant est la production de 1,2-dichloroéthane / chlorure de vinyle monomère (DCE / CVM), ce qui est étudié en détail comme procédé illustratif au Chapitre 12. Les autres réactions importantes du point de vue commercial ou environnemental sont les suivantes :

- * Chloration ultérieure du 1,2-dichloroéthane en trichloréthylène et perchloréthylène
- * Hydrochloration du méthanol en chlorure de méthyle (et chloration ultérieure en chlorure de méthylène)
- * Hydrofluoruration des hydrocarbures chlorés (par exemple le chloroforme) en hydrochlorofluorocarbones (HCFC)

Les procédés d'halogénéation se font généralement dans des unités de production de grande envergure dans lesquelles des charges d'alimentation organiques sont mises à réagir avec un halogène ou un halide dans un réacteur continu sous pression à température élevée en présence d'un catalyseur. Toute une gamme de produits organiques halogénés se forme : ces produits sont séparés par condensation et distillation dans une série de colonnes en fonction de la complexité du mélange. Les produits dérivés indésirables sont recyclés dans le procédé autant que possible. Les halogènes et halides n'ayant pas réagi sont récupérés et retournés dans le procédé ou exploités à tout autre usage productif dans la mesure du possible. Lorsqu'il est nécessaire d'évacuer un flux de gaz, l'émission de COV est réduite au moyen d'une technique appropriée (par incinération ou par adsorption par exemple). Les circuits d'évacuations d'urgence sont dirigés vers un collecteur associé à des équipements de réduction appropriés. Les résidus tels que les fractions lourdes de distillation sont incinérés et non rejetés dans la nature.

Bien que l'halogénéation se caractérise par une grande variété d'options de réaction, bon nombre des questions environnementales sont associées avec pratiquement toutes ces options, à savoir [Environnement Agency (E&W), 1999 n°6] :

- la possibilité d'émettre des organo-halogénés dans l'air, l'eau et le sol
- la possibilité de formation de dioxines
- des techniques complexes de stockage et de manutention peuvent être requises
- des gaz halides et halogènes sont produits et requièrent des mesures de réduction par lavage à l'eau ou à la soude.

Le choix de l'agent d'halogénéation dépend évidemment de la réaction chimique, mais la prise en compte des forces et faiblesses des agents possibles donne une idée de certains facteurs généraux quant à leur usage (Tableau 3.16).

Agent d'halogénéation	Avantage(s)	Inconvénient(s)
Chlore	De nombreuses réactions ne génèrent que des flux gazeux de produits dérivés, qui sont aisément retirés des effluents gazeux. En fin de réaction, seules de petites quantités de chlore subsistent normalement.	Des installations de stockage et de manutention sophistiquées sont normalement requises.
Brome	Comme pour le chlore. Peut être contenu dans de petits conteneurs facilement manipulables.	Comme pour le chlore.
Iode	Facilement disponible. Ne requiert pas d'installations complexes de stockage.	Le chargement des solides dans le récipient de réaction peut demander des équipements spéciaux de manutention de solides. Difficultés pour certaines méthodes d'élimination de déchets.
Chlorure de thionyle	De nombreuses réactions ne génèrent que des flux gazeux de produits dérivés qui sont très aisément retirés des gaz évacués.	Réagit violemment avec l'eau, les alcools, etc. En fin de réaction, des quantités considérables en excès peuvent subsister et celles-ci doivent être éliminées par distillation.
Chlorure de sulfuryle	Facilement disponible dans des conteneurs jusqu'à 200 litres. Ne requiert pas d'installations complexes de stockage.	La suppression du produit de réaction peut être difficile.
Trichlorure et pentachlorure de phosphore	Facilement disponible dans des conteneurs jusqu'à 150 litres et en vrac. En fin de réaction, peut être éliminé par filtration.	Le chargement des solides dans le récipient de réaction peut demander des équipements spéciaux de manutention de solides. Les effluents contenant des composés phosphorés peuvent demander un traitement spécialisé. Réagit violemment avec l'eau et produit des vapeurs au contact de l'air humide.
Chlorure d'aluminium	Facilement disponible. Ne requiert pas d'installations complexes de stockage. Peut être utilisé pour exécuter des réactions chimiques et produire des substances qu'il serait difficile d'obtenir avec d'autres méthodes.	Développe des vapeurs au contact avec de l'air humide, générant du chlorure d'hydrogène et de l'hydroxyde d'aluminium. Génère un volume considérable d'effluent aqueux contenant des sels d'aluminium. Cet effluent est habituellement très acide. Le chargement des solides dans le récipient de réaction peut demander des équipements spéciaux de manutention de solides.
Halides d'hydrogène	Facilement disponible sous forme anhydre ou en solution aqueuse. Peut ne générer aucun produit dérivé gazeux.	Des installations de stockage et de manutention sophistiquées sont souvent requises.

Tableau 3.16 : Comparaison entre agents d'halogénéation
[Environment Agency (E&W), 1999 n°6]

Les procédés d'halogénéation impliquent presque toujours l'utilisation d'un récipient de réaction (pour combiner un apport organique à l'agent d'halogénéation choisi) et une technique de séparation (pour séparer les déchets du produit). Les principales émissions des réacteurs seront des COV (potentiellement des organochlorés), des halides/halogènes et une solution aqueuse du milieu de réaction (HCl ou sels inorganiques). Les procédés de séparation peuvent créer des eaux de lavage (provenant de la filtration) et des COV (de l'évaporation) [Environment Agency (E&W), 1999 n°6].

Le **CHLORURE D'ALLYLE** est produit par chloration du propylène. Les quantités substantielles de produits dérivés chlorés (HCl, dichloropropane et 1,3-dichloropropylène) sont séparées par distillation et incinérées. Le HCl est récupéré de l'incinérateur pour la vente. Les gaz évacués sont épurés avec une liqueur alcaline, ce qui produit de l'hypochlorite de calcium et de sodium [InfoMil, 2000 n°83]. Certaines installations peuvent incinérer les effluents gazeux, ce qui évite la génération d'eaux usées.

Les **CHLOROFLUOROCARBONES** (CFC) servent de fluides frigorigènes et de matière brute pour la production de monomères de TFE (tétrafluoroéthène). Les CFC sont produits à partir de chloroforme et

de fluorure d'hydrogène à l'aide d'un catalyseur. Le chlorure d'hydrogène se forme comme produit dérivé et est purifié pour la vente sous forme d'une solution aqueuse à 30 % de HCl [InfoMil, 2000 n°83].

Questions liées à l'environnement
Air : Les effluents gazeux sont incinérés thermiquement. Une solution aqueuse à 30 % de HF est récupérée pour la vente. Les vapeurs chlorées sont envoyées pour destruction du chlore. Les polluants sont les COV, les hydrocarbures halogénés aromatiques, les fréons et le trichlorméthane – principalement sous forme de fuites.
Eau : Les épurateurs d'air éliminent les composés organiques (chloroforme par exemple) des eaux usées et transfèrent la vapeur vers l'incinérateur. Les principaux polluants sont les composés inorganiques de chlore et de fluor.
Déchets : Le catalyseur usé est régénéré de façon externe.
Énergie : Procédé endothermique.

L'ÉPYCHLORHYDRINE est produite par réaction en phase aqueuse en deux étapes. Au cours de la première étape de la production de **épychlorhydrine** (oxyde de chloropropylène), du chlorure d'allyle et de l'hypochlorite sont mis à réagir pour produire de la dichlorhydrine et du HCl. Dans une unité combinée d'hydrolyse / rectification, la dichlorhydrine est ensuite mise à réagir avec du dichloroisopropanol pour obtenir de l'**épychlorhydrine** qui est instantanément séparée de la solution aqueuse. Les produits dérivés incluent le trichloropropane, des tétrachloro propyl éthers et du chloroéther [InfoMil, 2000 n°83]. La charge organique des eaux usées peut être réduite par extension de la colonne de rectification de produit. La chaux et les autres solides inorganiques sont séparés par filtration. La charge organique (COT) consiste principalement en de la glycérine qui est aisément biodégradable. En alternative au traitement biologique, un traitement à l'hypochlorite est appliqué pour éliminer la DCO et les AOX (réduction de 90 % et AOX résiduel de 3 mg/l). Après traitement, les émissions sont d'environ 3,5 kg de DCO/ t de produit, 150 g de AOX par t de produit et 3 g de EOX (halogène organique extractible) par t de produit. L'application d'hydroxyde de sodium au lieu d'hydroxyde de calcium dans les étapes de procédé aqueuses peut réduire l'émission de métaux lourds et la toxicité respective de l'effluent d'eau usée.

PROBLÈMES DES EAUX USÉES LIÉS AUX COMPOSÉS HALOGÉNÉS. Une étude sur les procédés en Allemagne quantifie le volume des eaux usées résultant desdits procédés et les charges DCO/AOX après chaque prétraitement, mais avant tout traitement biologique (Tableau 3.17). L'étude enregistre également les techniques de prétraitement utilisées pour rendre les eaux usées traitables biologiquement (Tableau 3.18).

Produit	Volume des eaux usées (m³/t de produit)				DCO (kg/t produit)				AOX (g/t produit)				
	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	10 - 100	>100
1,2-dichloroéthane (par chloration directe)	X				X				X				
1,2-dichloroéthane (par oxychloration)		X				X				X			
Méthylchlorure			X			X				X			
Epichlorhydrine / chlorure d'allyle				X				X					X
Chlorobenzène		X			X						X		
Chloroéthane			X		X						X		

Remarque : Les chiffres incluent toutes les émissions, hors les évacuations d'eau de pluie et eau de refroidissement.

Tableau 3.17 : Quantifications des eaux usées résultant des procédés halogénés
[UBA (Allemagne), 2000 n°88]

Produit	Technique de traitement						
	Incinération	Désorption	Distillation	Extraction	Sédimentation & floculation	Hydrolyse	Adsorption
1,2-dichloroéthane (par chloration directe)		X			X		
1,2-dichloroéthane (par oxychloration)		X			X	X	
Epichlorhydrine / chlorure d'allyle		X				X	
Chlorobenzène		X					

Tableau 3.18 : Techniques de traitement non biologique pour eaux usées des procédés halogénés
[UBA (Allemagne), 2000 n°88]

3.7 Composés sulfurés

Le groupe étendu et diversifié des composés organiques contenant du soufre n'est associé à aucun procédé illustratif dans ce BREF. L'annexe 1 de la directive **PRIP** ne donne aucun exemple pour expliquer le terme de « composés sulfurés », mais l'atelier de travail de Paris [CITEPA, 1997 n°47] considère que le groupe peut inclure les « mercaptans, des sulfonates, des sulfates, oxydes de soufre ».

Des produits tels que les principaux thio-alcools peuvent être considérés comme substances chimiques marchandes. Par exemple, le méthylmercaptan est produit à une envergure relativement grande pour de la méthionine (pour laquelle la capacité de la CE est de 150 kt/an). De nombreux autres produits sont toutefois fabriqués à un seuil moindre que le seuil nominal de 100 kt/an pour COGV et sont confinés à des fabricants spécialisés. Certains des produits les plus importants incluent [CE DGXI, 1992 n°23] :

- * acides aminés contenant de soufre : méthionine, cystéine
- * mercaptans : méthaneethiol, éthaneethiol, butaneethiol
- * sulfures de dialkyle : sulfure de diméthyle, sulfure de diéthyle
- * sulfures de thirame : monosulfure de tétraméthylthiurame
- * acides : acide thioacétique, acide thioglycolique
- * dithiocarbamates : diméthylthiocarbamates et dibutylthiocarbamates
- * hétérocycliques : thiophène, thiazole
- * autres : diméthylsulfoxyde
- * alkylbenènesulfonates linéaires et éthoxylates d'alkylphénol (fabrication de détergents)

Les réactions de **sulfonation** peuvent être considérées en termes de sulfonation d'hydrocarbures aromatiques et la sulfonation/sulfatation d'aliphatiques [Environment Agency (E&W), 1999 n°6]. Les réactions couvrent une vaste diversité de matières brutes et de produits, mais se caractérisent principalement par le besoin d'un gros excès d'acide (pour conduire la réaction) et l'évolution de gaz acides. La sulfonation génère souvent un courant gazeux riche en trioxyde de soufre (SO₃) qui peut être traité dans un épurateur à garniture céramique contenant 98 % d'acide sulfurique, suivi par un filtre à bougies pour éliminer la vapeur [Environment Agency (E&W), 1999 n°6].

Dans la **sulfonation des hydrocarbures aromatiques**, le réacteur est chargé de matériau organique en sus de l'agent de sulfonation (souvent, un « acide mixte » d'acide sulfurique/acide nitrique). Une vaste plage de conditions opérationnelles peuvent être utilisées à pression atmosphérique normale et à 100 °C. En fin de réaction, le mélange est refroidi dans de l'eau ou de la glace (si possible, dans un récipient séparé). Les émissions du réacteur peuvent inclure :

- vapeurs acides (en grosse partie, acide sulfurique) de la réaction et du refroidissement ;
- agent de sulfonation n'ayant pas réagi résultant de l'usage en excès pour conduire la réaction ;
- émissions de COV ;
- eaux usées acides.

Dans l'étape de séparation, le mélange refroidi est séparé par filtrage sous pression. Les émissions résultant de cette activité peuvent inclure :

- * filtrat contaminé par de la matière brute et de l'acide, n'ayant pas réagi. Une partie peut être recyclée, la plupart est neutralisée avec de la chaux pour former du gypse ;
- * eaux de lavage acides diluées (issues du lavage du produit sur le filtre) qui requièrent d'être neutralisées.

Le trioxyde de soufre est souvent utilisé dans la **sulfonation/sulfatation des aliphatiques**. La réaction génère des vapeurs acides, des COV et des eaux usées acides. Les produits les plus importants sont les sulfonates d'alkyle linéaires (dits « LAS ») utilisés dans les détergents. Les effluents gazeux d'échappement résultent également de la neutralisation du produit de réaction acide et de toute production de trioxyde de soufre sur place.

Le **DISULFURE DE CARBONE** est fabriqué par réaction du soufre vaporisé et d'hydrocarbures (tels que le méthane, l'éthane, le propylène ou le gaz naturel). Le mélange gazeux est chauffé à 580-650 °C et à des pressions entre 2,5 - 5 barg pour produire du disulfure de carbone et du sulfure d'hydrogène. Le disulfure de carbone non condensé est récupéré à partir du sulfure d'hydrogène par absorption dans du kérosène inodore, suivie d'une désorption à la vapeur, et les flux de disulfure de carbone combinés sont purifiés par distillation. Le sulfure d'hydrogène est reconverti en soufre dans une installation de type Claus [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

Questions liées à l'environnement
Air : Le disulfure de carbone et le sulfure d'hydrogène sont désorbés à la vapeur du tambour d'alimentation de stabilisation et envoyés vers le dispositif de torche. Les gaz quittant la colonne d'absorption contiennent du sulfure d'hydrogène, du soufre et du disulfure de carbone et passent à travers un filtre à treillis métallique pour éliminer les gouttelettes entraînées avant la récupération du soufre dans une unité Claus. L'évent du réservoir tampon de disulfure de carbone est maintenu actif à l'aide d'une couverture de méthane (gaz naturel) et cela mène à une décharge continue (éventuellement contaminée avec du disulfure de carbone) vers le dispositif de torche. L'air comprimé est utilisé pour désorber le disulfure de carbone issu du séparateur du réservoir tampon et le courant gazeux en résultant devra être traité s'il contient une concentration significative de disulfure de carbone. Le kérosène inodore produit par l'installation de production peut être utilisé pour absorber les vapeurs de disulfure de carbone émises pendant le remplissage des réservoirs. La tuyauterie revêtue des condensateurs de soufre se décharge dans la torche. Pendant le démarrage de la chambre de combustion, une alimentation en méthane est établie et le soufre est lentement apporté en continu jusqu'à ce que la conversion désirée soit achevée.
Eau : La couche aqueuse du tambour d'alimentation de stabilisation est dégazée à la vapeur et passée dans un séparateur dans lequel de l'eau froide est ajoutée. Une purge du système d'huile pauvre est menée de bien afin de prévenir l'accumulation de composés sulfurés et ce système est désorbé au moyen d'une liqueur caustique au polysulfure.
Déchets : Les filtres à soufre sont revêtus de terre à diatomées et celle-ci est régulièrement retirée (avec certaines impuretés sulfurées et inorganiques).

Les **DITHIOCARBAMATES** sont produits par réaction entre une solution alcaline aqueuse d'amines secondaires et tertiaires avec du disulfure de carbone. Les dithiocarbamates aqueux peuvent être ajoutés à un sel métallique aqueux pour produire une boue de dithiocarbamate métallique qui est ensuite filtrée et séchée. Les dithiocarbamates de zinc, de nickel et de cuivre sont les produits principaux [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

Le **PENTACHLOROTHIOPHENE D'ÉTHYLE** (EPCT) est produit par réaction entre du pentasulfure de phosphore et de l'éthanol pour obtenir de l'acide diéthylthiophosphorique (DETA). Le DETA est chloré pour produire du pentachlorothiophénol d'éthyle et un précipité de soufre [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

Questions liées à l'environnement
Air : Les émissions de respiration du réservoir de stockage d'éthanol sont relâchées directement dans l'atmosphère. Les gaz d'échappement du réacteur sont incinérés avec l'air de combustion contaminé issu des formations de décharges de l'épurateur caustique et du réservoir de stockage.
Eau : Les liqueurs usées de l'épurateur sont fréquemment déchargées. De l'acide chlorhydrique (32 %) est produit dans le dispositif d'adsorption (épurateur à eau) à partir des vapeurs de chlorure d'hydrogène et est soit vendu commercialement, soit utilisé pour neutraliser les effluents liquides alcalins.
Déchets : Les cartouches du filtre DETA sont prélevées et envoyées pour élimination hors site. Les résidus générés lors de la chloration sont déchargés dans des fûts en acier et laissés à refroidir avant d'être scellés et enfouis.

Les **THIOLS** peuvent être fabriqués par bon nombre de procédés [Environment Agency (E&W), 1999 n°7]. L'éthanthiol est préparé par réaction en phase gazeuse entre l'éthylène et le sulfure d'hydrogène

sur un catalyseur acide. Le méthanthiol est préparé de façon analogue à partir de l'alcool correspondant. D'autres thiols primaires sont préparés par addition de sulfure d'hydrogène, accélérée aux rayons UV, à des alcènes primaires. Les alcanethiols tertiaires sont préparés à partir des alcènes tertiaires correspondants et de sulfure d'hydrogène dans une réaction à flux continu sur un catalyseur solide. Le thiophénol est préparé par la réaction au phosphore rouge du chlorure de benzènesulfonyl ou par réaction à haute température entre le monochlorobenzène et le sulfure d'hydrogène. Les équipements de procédé et cuves de stockage pour les thiols sont fabriqués en acier au carbone, en aluminium, en acier inoxydable ou en autre alliage sans cuivre. Les thiols stockés en acier au carbone sont maintenus secs et isolés à l'aide d'un matelas de gaz inerte pour prévenir la formation de complexes de sulfure de fer. Le caoutchouc ne convient pas aux flexibles ou joints.

Questions liées à l'environnement
--

<p>Air : L'ouverture des tambours avant chargement dans les réacteurs génère des vapeurs qui sont localement extraites et transportées vers les dispositifs d'adsorption de carbone ou d'incinération. Les tambours usés sont doucement réchauffés dans une installation de décontamination de tambours et les vapeurs extraites sont adsorbées, incinérées ou soumises à un lavage caustique. Les réservoirs de mélange sont canalisés vers un dispositif d'adsorption de carbone, un incinérateur ou un laveur caustique. Les réservoirs routiers sont équipés d'un adsorbant de carbone pour éliminer les odeurs résiduelles. Le méthanol de lavage du réservoir usé est normalement incinéré.</p>
--

<p>Eau : Le rinçage final à l'eau des réservoirs contenant de l'hypochlorite n'ayant pas réagi est déchargé vers le traitement des effluents.</p>
--

<p>Déchets : Les boues de traitement d'effluent et les gâteaux de filtration contenant des dithiocarbamates de sodium et autres complexes sulfurés sont envoyés vers un centre d'enfouissement.</p>
--

THIOPHÈNE : Il existe trois procédés commerciaux pour la production de thiophène. Une méthode est la réaction en phase gazeuse de furane et de sulfure d'hydrogène sur un catalyseur à l'oxyde métallique accéléré à l'hétéropolyacide à 300 - 400 °C. Une seconde méthode consiste en la réaction continue de disulfure de carbone et de composés C₄ (1-butène, butadiène, n-butanol et 2-butenal) sur un catalyseur à l'oxyde métallique accéléré à l'alcali à 500 °C. Le troisième procédé implique la réaction continue de butane et de soufre à 500-600 °C sur un catalyseur à oxyde métallique mixte [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

3.7.1 Questions générales relatives à la production de composés de soufre

Les techniques suivantes sont pertinentes pour la plupart des procédés impliquant des substances chimiques organiques contenant du soufre [Environment Agency (E&W), 1999 n°7] :

Gaz évacués :

- * Les gaz de procédé évacués contiennent probablement du sulfure d'hydrogène et, dans la mesure du possible, passent par une récupération du soufre.
- * en fonctionnement normal, les flux de déchets contenant principalement du disulfure de carbone sont adsorbés en kérosène inodore. Le flux qui en résulte et contenant du sulfure d'hydrogène, du soufre et du disulfure de carbone peut être incinéré pour donner du dioxyde de soufre ainsi que des oxydes de carbone et de la vapeur d'eau. Des méthodes utilisées pour réduire les émissions d'oxydes de soufre sont envisagées. Le cas échéant, des unités de récupération de soufre sont installées en amont des équipements d'incinération.
- * l'air d'extraction contaminé peut être traité très aisément par incinération. Sinon, des filtres au charbon ou biologiques peuvent être envisagés. Le lavage caustique, à l'amine et d'autres systèmes peuvent convenir pour certaines émissions particulières.
- * les problèmes d'odeur sont particulièrement importants dans la fabrication de thiols et autres composés sulfurés organiques. Des lits d'adsorption et des bio-filtres peuvent être utilisés pour éliminer les odeurs des émissions fugitives dans des zones closes.
- * des cyclones sont souvent utilisés pour éliminer le liquide en surplus des flux gazeux.
- * de nombreux composés sulfurés ont des seuils odorants très bas et des modèles d'équipements conventionnels (tuyauterie bridée, pompes centrifuges par exemple) peuvent présenter des niveaux d'émissions inacceptables. Cela entraîne l'utilisation de tuyauteries entièrement soudées, de pompes chemisées et d'équipements épuration.

Effluents :

- * des effluents liquides proviennent des systèmes d'épuration, des eaux usées de procédé et du nettoyage de routine des équipements. Les effluents peuvent contenir du disulfure de carbone ou du sulfure d'hydrogène, des mercaptans ou d'autres composés organiques soufrés.
- * les effluents nécessiteront probablement un traitement primaire et secondaire avant décharge dans l'environnement.
- * la désorption à la vapeur ou à l'air peut éliminer des contaminants tels que le sulfure d'hydrogène et le disulfure de carbone et préparer l'effluent en vue du traitement biologique, mais les gaz d'échappement en résultant nécessiteront une récupération du soufre ou une incinération.
- * les déchets aqueux contaminés avec du kérosène (procédé au disulfure de carbone) nécessitent une séparation de l'huile. Si possible, le kérosène contaminé est régénéré sur place par désorption avec une liqueur caustique au polysulfure.
- * les liqueurs usées de lavage peuvent être traitées à l'hypochlorite pour constituer des chlorates de sulfure inertes. L'utilisation d'hypochlorite ou autres oxydants facilement manipulables (tels que le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone) peuvent être envisagés pour l'élimination des odeurs dans l'effluent.

Déchets :

- * les déchets contiennent probablement des composés organiques soufrés. Les utilisateurs pourraient avoir à s'assurer que les composés soufrés sont éliminés avant enfouissement ou que les déchets sont placés dans des conteneurs appropriés pour prévenir le dégagement de composants soufrés et limiter les odeurs.

La **récupération du soufre** à partir des évacuations du procédé est importante tant pour l'efficacité même du procédé que pour la protection de l'environnement. La récupération se fait habituellement sur la base d'un lavage utilisant différentes substances absorbantes avec des méthodes de contact variées. Certaines substances absorbantes sont décrites ci-dessous [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

- * La **mono- ou la diéthanolamine** (la diéthanolamine de méthyle par exemple, MDEA) réagit avec le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone pour former des composés inertes. L'agent d'absorption des amines passe à contre-courant vers le gaz acide dans une colonne à garniture produisant du gaz adouci pour traitement ultérieur. Le courant riche en amines est transféré dans un tambour d'alimentation qui sépare également les hydrocarbures entraînés. Les amines ont une bonne efficacité d'absorption et peuvent être réadaptées selon les filières particulières de déchets. La même configuration matérielle peut également être mise en place avec un agent d'absorption de **carbonate de potassium**.
- * Pour éviter les pertes de dégradation souffertes par les solutions de diéthanolamine de méthyle, on peut utiliser du solvant **sulfinol**. La solution de sulfinol est normalement constituée de 40 à 45 % de sulfolane (dioxyde de tétrahydrothiophène) et de 40 à 45 % de diisopropanolamine. Le sulfinol assure une plus grande capacité de traitement gazeux, une circulation moindre de solvant, des exigences moindres en termes de chaleur et des taux moindres de dégradation de solvant.
- * Dans le procédé **alkazid**, une solution contenant du sel de potassium de N,N-diéthylglycine ou de N,N-diméthylglycine absorbe de façon sélective le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de carbone, les mercaptans et de petites quantités de disulfure de carbone et de l'acide cyanhydrique. L'agent d'absorption est régénéré thermiquement.

Le soufre peut être récupéré à partir de l'agent d'absorption au moyen du système **Claus**. Le courant riche en amine provenant de l'épurateur est tout d'abord réchauffé dans une colonne de régénération pour chasser le sulfure d'hydrogène. Les distillats de tête sont ensuite refroidis et le condensat recyclé vers la colonne. Le courant pauvre en amine est recyclé dans l'épurateur et le gaz acide (plus de 90 % de sulfure d'hydrogène) passe par une récupération du soufre. Dans l'unité de récupération de soufre, une partie du gaz acide est brûlé avec de l'air dans une chaudière de manière à produire du dioxyde de soufre et de la vapeur d'eau. Le sulfure d'hydrogène réagit ensuite avec le dioxyde de soufre pour produire de la vapeur d'eau et du soufre élémentaire. Les deux réactions ont lieu à l'étape de combustion et le soufre est condensé pour le retirer des gaz de sortie. Du gaz acide est ensuite ajouté dans un réchauffeur et le mélange est transféré vers la première étape de catalyse contenant un lit fixe de bauxite : c'est là que la seconde réaction se poursuit. La réaction est limitée à l'équilibre et la conversion totale du sulfure d'hydrogène en soufre dépend du nombre d'étapes de réaction et de condensation. Pour obtenir un degré acceptable de conversion, trois étapes sont requises, ou deux étapes avec un nettoyage de gaz résiduaire. Le dioxyde de soufre résiduel et le sulfure d'hydrogène sont transférés dans une unité d'incinération de gaz résiduaires avant décharge à l'évent. Les installations de récupération de soufre peuvent fonctionner avec une efficacité de récupération d'au moins 98 % en service normal. Pour cela, trois étapes de conversion catalytique sont normalement requises avec un catalyseur sélectif en étape finale (le procédé super-Claus par exemple) ou avec traitement ultérieur des gaz résiduaires (dioxyde de soufre résiduel réduit en sulfure d'hydrogène pour recyclage dans les épurateurs d'amine).

En alternative, le soufre peut être directement récupéré à partir de faibles flux de sulfure d'hydrogène au moyen de **technologies de réduction-oxydation (redox) liquide** oxydant le sulfure d'hydrogène en soufre en faisant appel à l'action d'un certain nombre d'agents oxydants faibles. Avec le procédé Stretford, le flux gazeux est tout d'abord lavé dans une solution alcaline contenant des vanadates dissous et des acides disulphoniques d'anthraquinone, ce qui fixe le sulfure d'hydrogène. Le liquide de l'étape de lavage passe ensuite dans un réservoir de réaction dans lequel virtuellement tout le sulfure d'hydrogène est converti en soufre élémentaire. L'étape d'oxydation sépare le soufre de la solution pour retour à l'étape de lavage. Le soufre surnage sous forme d'écume dont la récupération permet d'obtenir une forme commercialisable. Le soufre est normalement récupéré à partir des boues sous une forme fondue par décantation sous pression, souvent avec filtration préalable. Le procédé Stretford à base de vanadium peut assurer des taux d'efficacité allant jusqu'à 99,9 % et le procédé tolère bien les débits fluctuants. L'utilisation de vanadium peut toutefois avoir des effets environnementaux négatifs et d'autres procédés ont été développés au moyen de catalyseurs non toxiques à base de fer.

3.8 Composés phosphorés

L'Annexe 1 à la directive **PRIP** ne donne aucun exemple expliquant le terme "hydrocarbures contenant du phosphore". Il s'agit d'un groupe spécifique de produits qui ont un rôle de la plus grande importance dans les insecticides agricoles. Ce secteur peut couvrir [EC DGXI, 1992 n°23] :

- dithiophosphate de diéthyle (comme utilisé dans le Phosalone)
- thiophosphorochloridate de diéthyle (comme utilisé dans le Demeton, Phoxim et Parathion)
- hydrogénodithiophosphate de diméthyle (comme dans le Malathion)
- hydrogénéthiophosphate de diméthyle (comme dans l'Omethoate)

Il est possible qu'aucune substance dans ce secteur ne soit produite au-delà du seuil nominal de 100 kt/an pour COGV.

3.9 Composés organométalliques

L'Annexe 1 de la directive **PRIP** ne donne aucun exemple expliquant le terme de « composés organométalliques », et l'**atelier de travail de Paris** [CITEPA, 1997 n°47] ne développe pas non plus ce terme.

Les informations réduites disponibles sur les composés organométalliques suggèrent que nombre d'entre eux sont produits en deçà de la capacité de production annuelle de 100 kt/an ayant été retenue théoriquement pour définir la COGV.

COMPOSÉS ORGANIQUES DE PLOMB, DE LITHIUM ET DE MAGNÉSIUM. Bien que la production de chaque composé comporte une approche unique, un certain nombre de problèmes sont communs à tous les procédés de production de composés organiques de plomb, de lithium et de magnésium, à savoir [Environment Agency (E&W), 1999 n°6] :

- * les réactions sont fortement exothermiques et doivent être contrôlées pour empêcher les évacuations à l'atmosphère d'urgence du contenu du réacteur
- * les réactions sont sensibles à la présence d'oxygène et d'humidité dans l'atmosphère, ce qui peut compromettre la qualité du produit et, dans certains cas, donner lieu à des réactions pyrophoriques
- * des solvants organiques sont largement utilisés en raison du risque très courant que l'eau ne nuise aux réactions
- * présence de polluants aussi bien organiques qu'à base de métaux dans les flux rejetés et,
- * un grand nombre de co-réactions pouvant réduire le rendement de la réaction et augmenter la complexité des déchets.

En sus de ces questions d'ordre général, la production de chaque type de composé augmente d'autant le nombre de problèmes spécifiques.

Un marché limité subsiste encore pour les produits à l'**alkyle de plomb**, en particulier hors de l'Europe, mais il est en déclin constant. Tous les procédés existants reposent sur une réaction en lots d'alliage de plomb/sodium avec chloréthane et chlorométhane. Les principaux points à relever pour ce type de réaction sont les suivants [Environment Agency (E&W), 1999 n°6] :

- * le plomb tétraméthyle (PTM), mais pas le plomb tétraéthyle (PTE), est instable en soi et est donc fabriqué, stocké et vendu en mélange à 80:20 avec du toluène.
- * un excès important de plomb doit être utilisé pendant le procédé, avec pour résultat qu'une quantité allant jusqu'à 75 % de plomb n'est pas incorporée dans le produit et doit donc être récupérée. D'autres réactifs (des chlorures d'alkyle par exemple) sont également utilisés en excès et doivent être récupérés.
- * la réaction a normalement lieu sous pression pour s'assurer que le réactif normalement gazeux de chlorure d'alkyle est présent dans la cuve de réaction sous forme liquide.
- * le PTE peut être éliminé des flux gazeux en utilisant dispositifs d'absorption par colonne à garniture à base d'huile minérale. Le PTE est récupéré à partir de l'huile par désorption sous vide avec réchauffage.
- * les eaux usées feront normalement l'objet d'un ajustement de pH suivi par une décantation pour éliminer les composés inorganiques de plomb. Les boues riches en plomb peuvent être collectées et envoyées pour récupération. Les composés organoplombiques solubles peuvent être éliminés par réduction avec du borohydrure de sodium ou du zinc. On peut également utiliser la méthode de précipitation chimique suivie par une adsorption et un traitement à l'ozone.

Le Tableau 3.19 présente une synthèse des unités-clés du procédé et des sources d'émissions dans la réaction.

Unité	Activité	Principales émissions
Réacteur (autoclave)	Les réactifs sont chargés dans le réacteur avec le catalyseur et sont reflués à la pression et à la température désirés (normalement, 6 bar pour PTE et 24 bar pour PTM et environ 65 °C pour les deux).	Hydrocarbures et chlorure d'alkyle évacués du reflux. Chlorure d'alkyle en excès évacué en fin de réaction.
Appareil de distillation discontinue (réacteur)	Le mélange de réaction de l'autoclave est transféré dans un appareil de distillation discontinue préchargé en eau. Le PTM/PTE est ensuite distillé par injection directe de vapeur et condensé et collecté dans une cuve de séparation.	Le chlorure d'alkyle restant est expulsé lorsque l'appareil de distillation se chauffe. Les résidus de distillation (principalement plomb, sodium, chlorure, hydroxyde de sodium et chlorure d'alkyle).
Séparation de phase	L'eau et les impuretés résiduelles sont éliminées du PTM/PTE par séparation de phase.	Plomb et autres impuretés dans le flux aqueux.
Mélange	PTM/PTE mélangé avec une variété de matériaux pour former le produit final.	1,2-dibromoéthane et dichloroéthane issus du procédé de mélange.
Collecteurs	Les effluents des diverses étapes dans le procédé sont dirigés vers des collecteurs pour récupération du plomb.	Vapeurs de PTM/PTE

Tableau 3.19 : Unités-clés du procédé et émissions dans la production de composés plombiques [Environment Agency (E&W), 1999 n°6]

L'alkyle de **lithium** le plus important est le n-butyllithium qui est largement utilisé comme initiateur dans les réactions de polymérisation. Toute production commerciale de n-butyllithium repose sur la réaction de métal lithium avec du chlorure de butyle. Les éléments les plus importants dans sa production sont [Environment Agency (E&W), 1999 n°6] :

- * certains réactifs et le produit sont pyrophoriques et ils réagissent également exothermiquement avec l'eau pour former du gaz butane. Le procédé a donc lieu dans un solvant hydrocarbure excluant la présence d'humidité et d'air. Les principaux solvants utilisés sont le pentane, l'hexane et le cyclohexane
- * de grandes quantités de gaz inertes (azote et argon) sont utilisées pendant certaines parties du procédé et celles-ci entraîneront des composants volatils.
- * les évacuations de gaz sont dotées de barboteurs à huile pour empêcher l'entrée d'air/humidité dans le procédé. L'huile de ces barboteurs peut être volatilisée et dispersée dans l'atmosphère.
- * le métal lithium est cher et, par conséquent, un soin particulier doit être apporté à sa récupération pendant le procédé et le traitement des eaux usées qui s'ensuit.

Le Tableau 3.20 résume les principales étapes du procédé, les points d'émission et les substances dégagées.

Unité	Activité	Principales émissions
Réacteur	Les lingots de lithium sont fondus dans de l'huile minérale à 180-190 °C, puis refroidis pour former du lithium « propre » finement divisé. L'huile minérale est drainée hors du réacteur et un solvant hydrocarbure est ajouté pour laver le lithium. Ce solvant fait lui aussi l'objet d'un drainage hors du réacteur pour dispersion du lithium.	Huile minérale drainée hors du réacteur et lavage de l'hydrocarbure contaminé au lithium. Émissions de solvant hydrocarbure dans l'air.
Réacteur	La dispersion de lithium est chargée dans le réacteur et le chlorure de butyle est ajouté à débit constant.	Hydrogène. Émissions de solvant hydrocarbure.
Filtrage	Le mélange de réaction est filtré deux fois. Le filtrat qui en résulte est le produit.	Gâteau de boues envoyé pour récupération.

Tableau 3.20 : Principales étapes dans la production de n-butyllithium
[Environment Agency (E&W), 1999 n°6]

Les composés organomagnésiens sont largement utilisés comme réactifs de Grignard. Une grande variété de réactifs a été développée pour produire des composés spécifiques, mais ceux-ci peuvent normalement être considérés comme le remplacement d'un halogène par le magnésium du groupe organique souhaité. La caractéristique la plus importante de la production de composés organiques de magnésium est qu'ils sont toujours faits et utilisés dans un solvant organique, normalement des éthers (comme le tétrahydrofurane), qui présente une bonne solubilité. Bien qu'une grande variété de réactions différentes puisse être utilisée, une réaction normale peut consister en unités, activités et émissions de procédé esquissées dans le Tableau 3.21.

Unité	Activité	Principales émissions
Réacteur	Le solvant et le métal magnésium sont chargés dans le réacteur avant addition contrôlée d'un halide organique.	Émissions d'halide d'alkyle et de solvant dans l'air.
Réacteur	Le mélange de réaction est transféré dans un autre réacteur pour addition d'un deuxième composé organique.	Émissions de solvant dans l'air.
Distillation	Pour récupération du solvant.	Émissions de solvant dans l'air. Fonds de colonne de distillation.
Séparation de phase	Le mélange de réaction est acidifié, avec pour résultat que les sels de magnésium sont entraînés vers la phase aqueuse. Concentrés de produit en phase organique.	Phase aqueuse pour traitement d'effluent.

Tableau 3.21 : Production de composés organomagnésiens
[Environment Agency (E&W), 1999 n°6]

COMPOSÉS ORGANOSTANNIQUES.

En 1989, selon les rapports [CE DGXI, 1994 n°24], seules six sociétés en Europe produisaient des composés de dibutylétain et le taux de production le plus élevé s'élevait simplement à 4,4 kt/an (à Ciba Geigy AG Hessen, Allemagne). Les pressions écologiques ont été telles sur l'usage de produits organostanniques entretemps que la production européenne actuelle est probablement plus faible encore. La production est principalement menée dans des installations polyvalentes fonctionnant par lots et il est peu probable que le produit ne satisfasse les critères de classification en COGV.

4 EMISSIONS GENERIQUES

Les niveaux de consommation et d'émissions sont spécifiques à chaque procédé, c'est pourquoi ils sont si difficiles à définir et à quantifier, sauf si le procédé a fait l'objet d'échanges d'informations détaillées. Quelques estimations des émissions provenant de l'industrie des produits chimiques organiques sont disponibles dans le Tableau II-5 du [CE DGXI, 1992 n°23]. Cependant, ces informations sont succinctes et quelque peu obsolètes.

Les émissions des procédés ont généralement des causes très spécifiques, qui sont majoritairement les suivantes [InfoMil, 2000 n°83] :

- * les matières premières peuvent contenir des contaminants qui restent inchangés tout au long du procédé et qui sont évacués avec les eaux usées ou avec les gaz résiduels (par exemple le procédé MDI comporte des émissions qui proviennent de la présence de phénol (dans les charges d'alimentation en aniline) et de méthanol (dans les charges d'alimentation en formaldéhyde)).
- * le procédé peut utiliser de l'air comme agent oxydant, ce qui crée un gaz résiduel (majoritairement formé d'azote) qu'il faut relarguer à l'atmosphère (par exemple oxychloration lors du procédé DCE, oxydation du méthanol lors du procédé formaldéhyde, oxydation du toluène lors du procédé phénol)
- * les réactions du procédé peuvent donner de l'eau qui se mélange au produit (par exemple production de formaldéhyde) et qu'il faudra séparer du produit (par exemple lors de la production MDI ou DCE)
- * des sous-produits peuvent être formés par les réactions du procédé ou provenir de co-réactions non souhaitées. Les sous-produits doivent être séparés des produits désirés et peuvent souvent être utilisés comme matière première (par exemple dans les craqueurs à oléfines inférieures) ou comme combustible
- * il se peut que des auxiliaires soient introduits dans le procédé mais ne soient pas entièrement récupérés (par exemple solvants)
- * des charges d'alimentation n'ayant pas réagi ne peuvent pas être récupérées ou réutilisées de façon économiquement rentable.

La nature et l'échelle des émissions sont extrêmement variables mais sont généralement étroitement liées à l'âge de l'installation. Les émissions dépendent également des facteurs suivants : composition des matières premières, gamme de produits, nature des intermédiaires, emploi de matières auxiliaires, conditions du procédé, importance de l'intégration de dispositifs de prévention des émissions dans le procédé et techniques de dépollution en fin de cycle.

Les flux de déchets de chaque procédé varient aussi au cours du temps, selon le mode opératoire. Les sources potentielles de formation de déchets doivent donc être analysées lors de :

- * conditions normales de fonctionnement (émissions attendues lors d'un fonctionnement stable par exemple)
- * conditions plus exceptionnelles de fonctionnement (mise en marche, arrêt, entretien, fin de vie par exemple) et
- * situations d'urgence (incendie, explosion par exemple).

Cependant, les procédés du secteur des COGV mettent en œuvre de nombreuses activités communes. Il est donc possible de regarder de façon générique où les flux de déchets se forment et ce que ces flux pourraient contenir. Les listes suivantes de flux de déchets ne sont pas exhaustives, et tous les flux cités ne se forment pas non plus pour chaque procédé, mais ce chapitre fournit une liste de contrôle des sources potentielles d'émissions et des composants pour lesquels l'autorité de régulation peut évaluer un procédé pour éclaircir des détails spécifiques. Des informations génériques supplémentaires sont disponibles dans le BREF horizontal WWVG [EIPPCB, avant-projet n°48]

4.1 Polluants atmosphériques

L'atelier de travail de Paris [CITEPA, 1997 n°47] a considéré que les questions de pollution atmosphérique d'un procédé étaient différentes pour les éléments suivants :

- procédés discontinus en solution aqueuse
- procédés discontinus dans des systèmes à solvant
- procédés continus en solution aqueuse
- procédés continus dans des systèmes à solvant
- réactions continues en phase gazeuse.

Tandis que les procédés discontinus ne s'appliquent généralement pas au secteur des COGV, les autres catégories sont toutes largement utilisées dans ce secteur.

4.1.1 Sources d'émission

Dans le chapitre 2, le BREF a introduit l'idée d'un procédé générique pour la production de COGV. Les éléments constitutifs de ce procédé générique fournissent une structure très utile pour l'identification des sources potentielles d'émissions atmosphériques, dont certaines sont répertoriées ci-dessous.

Fourniture et traitement des matières premières

- * évacuations des colonnes de distillation et colonnes de stripping pour élimination des impuretés dans les matières premières
- * évacuations des cuves de prémélange (COV, particules).

Synthèse

- * évacuations ponctuelles des équipements de réaction (purges, purges inertes des condenseurs, cuves de retour, épurateurs de procédé par exemple)
- * évacuations associées à la préparation et la régénération du catalyseur (contenant des COV, COx, NOx, SOx)
- * dispositifs de sécurité pour maintenir un fonctionnement sûr (soupape de limitation de la pression, disques de rupture par exemple).

Séparation et affinage du produit

- * évacuations sur les équipements de séparation (par exemple colonnes de distillation, colonnes de stripping, cristalliseurs, condenseurs)
- * particules provenant du séchage et de la manipulation des solides
- * COV et COx provenant de la régénération des lits de purification
- * régénération de solvant.

Stockage et manipulation du produit

Des informations détaillées sur les sources d'émission sont disponibles dans le BREF Stockage [EIPPCB, Avant-projet n°49] mais, en règle générale, les émissions proviennent :

- * des pertes des citernes dues au déplacement pendant le remplissage et à la respiration au cours des changements de température ambiante (en particulier les COV, avec un taux de perte variant selon la pression de la vapeur)
- * chargement/déchargement des conteneurs et des cuves (citernes pour le transport par route, par rail ou par bateau)
- * gaz de couverture utilisés dans les citernes de stockage
- * pertes de particules provenant des convoyeurs
- * pertes par évaporation provenant de déversements.

Réduction des émissions

- * les unités de combustion des gaz résiduaires (comme les torches, les incinérateurs) peuvent produire des polluants secondaires qui n'existaient pas dans le flux de déchets d'origine (dioxines, particules par exemple), ainsi que des gaz de combustion
- * la désorption des eaux usées (à l'air ou à la vapeur) transfère les composés organiques dissous dans la phase gazeuse
- * les COV provenant des systèmes de collecte des eaux usées (drainage, bassins tampons par exemple)
- * les COV provenant des installations de traitement des eaux usées (vaporisation des COV dans les unités de traitement biologique par exemple)
- * les COV et particules provenant du stockage et du traitement des déchets solides.

Energie / utilités

- * les unités de combustion sont largement utilisées pour augmenter les niveaux de vapeur, de chaleur ou d'électricité (comme les appareils de chauffe du procédé, les fours). Ceci a pour effet de produire des gaz de combustion habituels (comme les COx, NOx, SO₂, particules) ainsi que d'autres polluants (gaz acides, dioxines par exemple) dans le cas où les déchets sont brûlés.

Infrastructure

- * pertes fugaces (particulièrement les COV) provenant des équipements (compresseurs, pompes, etc.) et des accessoires (brides, vannes, etc.)

- * eau de refroidissement contaminée par les flux de procédé (provenant de fuites sur les installations par exemple) passant à travers les tours de refroidissement
- * la ventilation de l'espace de travail est tout d'abord une question de santé et de sécurité. Même si les concentrations de polluants sont très faibles dans l'air ventilé, il se peut que des quantités significatives soient rejetées dans l'atmosphère du fait de l'importance du volume d'air traité.
- * analyseurs et point de prélèvement
- * évacuation et nettoyage des équipements en vue d'accéder (comme pour l'entretien).

Systèmes de management

Des insuffisances dans le système de management ou l'inobservation des procédures par l'opérateur peuvent être source de perturbations des procédés ou d'incidents pouvant éventuellement engendrer des émissions ultérieures.

4.1.2 Types de polluants

Les principaux polluants atmosphériques provenant de la production de COGV sont les Composés Organiques Volatiles (COV). Cependant cette production peut également engendrer des émissions significatives de particules, de gaz acides et de gaz de combustion.

4.1.2.1 Composés Organiques Volatiles (COV)

Les émissions de COV constituent une préoccupation environnementale d'importance étant donné que certaines d'entre elles présentent un Potentiel de Création d'Ozone Photochimique (PCOP), un Potentiel de Destruction de l'Ozone (PDO) et un Potentiel de Réchauffement de la Planète (PRP), ainsi que des caractéristiques toxiques, cancérigènes et de nuisance locale par l'odeur. La prévention des émissions de COV est donc une des questions les plus importantes à traiter dans le cadre des procédés de production des COGV.

Le terme COV couvre un groupe diversifié de substances et inclut tous les composés organiques libérés dans l'atmosphère dans la phase gazeuse, qu'il s'agisse d'hydrocarbures ou d'hydrocarbures de substitution. Leurs propriétés, et par conséquent le besoin de les maîtriser, varient considérablement. C'est pourquoi des systèmes ont été mis au point pour catégoriser les COV selon leur degré de nocivité.

Plusieurs Etats membres utilisent le système allemand de classification TA-Luft comme base pour la délivrance d'autorisations et pour la législation nationale, ou en tant que guide. Cet outil est également utilisé comme base d'un système mis au point au Royaume-Uni [Agence de l'Environnement (E&W), 1995 n°14], qui identifie trois types de COV et exige un niveau proportionnel de prévention et de maîtrise pour chaque type. Les trois types définis par ce système sont :

- extrêmement dangereux pour la santé – par exemple le benzène, le chlorure de vinyle et le 1,2 dichloroéthane
- Composés de classe A – pouvant être extrêmement nocifs pour l'environnement (par exemple l'acétaldéhyde, l'aniline, chlorure de benzyle)
- Composés de classe B – ayant un impact moindre sur l'environnement.

Les COV pourraient également être définis comme des substances présentant une pression de vapeur supérieure à 0,3 kPa à 20 °C (ce qui s'approche de la définition des Etats-Unis pour les limites d'application en matière de détection et de réparation systématiques des fuites). Cette limite a été fixée par l'USEPA (Agence Américaine de Protection de l'Environnement), d'après deux facteurs :

- * les émissions de produits lourds provenant de fuites sont généralement faibles et peuvent être détectées visuellement
- * la méthode de contrôle par reniflage n'est pas appropriée pour les produits lourds.

Certains COV peuvent également être extrêmement odorants, comme par exemple les aldéhydes, les mercaptans, les amines et d'autres composants contenant du soufre. Ceci peut exiger un niveau de rigueur supérieur dans les mesures de prévention (comme les équipements à fort niveau d'étanchéité pour réduire les émissions fugaces) et dans la réduction des pertes.

Les COV proviennent généralement : des évacuations de procédés, du stockage et du transfert de liquides et de gaz, des sources d'émissions fugitives et des évacuations intermittentes. Les pertes sont plus importantes lorsque les charges d'alimentation ou les flux de procédés sont des gaz. Dans ces cas-là, les pertes de COV peuvent dépasser 2% du total de la production [Agence de l'Environnement (E&W), 1998]

n°1]. Les sources ponctuelles de COV ont été très contrôlées au cours des dernières années et les pertes en émissions fugitives (provenant des pompes, des soupapes, des réservoirs, etc.) constituent désormais la source majeure d'émissions de COV pour un grand nombre d'installations.

Certains procédés unitaires (comme l'hydroformylation, la chloration, la déshydrogénation, la condensation, l'oxychloration, l'hydrochloration) disposent de réacteurs à fortes émissions de COV. Cependant, leur haut pouvoir calorifique les rend, en général, propres à l'abattement dans les dispositifs de combustion. D'autres procédés unitaires (amination, ammoniolyse, clivage, estérification, fluoration, hydratation, neutralisation, oligomérisation, phosgénation, pyrolyse, sulfuration par exemple) sont présentés comme n'ayant pas d'évacuation de réacteur (et donc pas d'émissions de COV). Cependant, ils peuvent engendrer des émissions de COV significatives, provenant d'unités de distillation postérieures [USEPA, 1993 n°33].

4.1.2.2 Particules

En règle générale, la formation de particules n'est pas considérée comme une question importante dans la production COGV, mais ces dernières peuvent provenir :

- * du conditionnement de matières premières solides
- * du séchage de produits solides
- * de la régénération de catalyseur
- * de la manipulation de déchets.

4.1.2.3 Gaz de combustion

Les gaz de combustion peuvent provenir de sources primaires telles que les fours de traitement, les chaudières à vapeur, les turbines et les moteurs, mais également des systèmes d'abattement des polluants (incinérateurs et torches par exemple). Les fours de traitement sont généralement utilisés pour un seul procédé tandis que les unités de production de vapeur et d'électricité sont souvent utilisées dans le cadre d'un complexe chimique complet, et leurs émissions ne peuvent donc pas être facilement attribuées à un seul procédé.

Les unités de combustion engendrent des émissions atmosphériques liées aux conditions de combustion (CO_2 , H_2O , NO_x , C_xH_y , CO , suies par exemple) et à la composition du combustible (SO_2 , NO_x combustible, métaux, suies par exemple) [InfoMil, 2000 n°83].

Les combustibles gazeux communément utilisés dans le secteur des COGV sont le gaz naturel et les fractions gazeuses à point d'ébullition bas provenant des procédés (hydrogène, hydrocarbures C1-C4 par exemple). En règle générale, les combustibles gazeux se consomment de façon propre et libèrent les émissions les plus faibles. Les combustibles gazeux présentent généralement de faibles niveaux de soufre et des faibles concentrations d'azote fixé. C'est pourquoi les émissions de SO_x et de NO_x combustibles provenant de la combustion des gaz sont relativement faibles. Les émissions peuvent augmenter du fait du préchauffage de l'air (émissions de NO_x thermiques supérieures) et de la présence de composés soufrés et azotés dans le combustible (qui peut provoquer des émissions de NO_x combustible et de SO_2 combustible). L'augmentation des émissions de NO_x thermiques peut également provenir des températures élevées utilisées dans ce qu'on appelle « les fours de traitement à température élevée ».

Les combustibles liquides peuvent parfois être utilisés dans l'industrie des COGV. Les combustibles liquides courants sont des fractions résiduelles à point d'ébullition élevé provenant du procédé et du gasoil industriel ou du fioul. Les émissions dépendent majoritairement de la concentration d'impuretés du combustible. Les combustibles liquides « lourds » peuvent tout particulièrement engendrer des émissions de poussières et de métaux lourds (du fait de la teneur en cendres), des émissions de NO_x et de SO_2 (du fait de la teneur en composés soufrés et azotés) et une augmentation du potentiel de formation de suies.

4.1.2.4 Gaz acides

En majorité du chlorure d'hydrogène et du fluorure d'hydrogène formés en tant que sous-produits lors des réactions d'halogénéation. Libérations potentielles d'agents halogénés (comme le chlore, le brome).

4.1.2.5 Dioxines

Certains procédés de production utilisant le chlore peuvent former des polluants tels que des dibenzodioxines polychlorées (dioxines), des dibenzofurannes (furannes) et des polychlorures de

biphényles (PCB). En cas de mauvaises conditions d'utilisation, les incinérateurs traitant une charge d'alimentation chlorée ou non chlorée peuvent émettre des dioxines.

4.2 Polluants des eaux

L'atelier de travail de Paris [CITEPA, 1997 n°47] a estimé que les questions de pollution des eaux d'un procédé étaient différentes pour les éléments suivants :

- procédés non aqueux
- procédés comportant un contact avec l'eau en tant que vapeur, diluant ou absorbant
- procédés comportant un système de réaction en phase liquide
- procédés discontinus au cours desquels l'eau est utilisée pour les opérations de nettoyage.

Tous les procédés, à l'exception des procédés discontinus, sont susceptibles d'être utilisés dans la production de COGV.

4.2.1 Sources d'émission

Encore une fois, le procédé COGV générique offre une structure utile à l'identification des sources d'émissions aqueuses. Pour toutes les sources, on doit non seulement être attentif aux flux d'effluents qui se déversent dans les eaux de surface (rivières, lacs, mers) mais aussi aux infiltrations dans les eaux souterraines – que ce soit directement ou indirectement (via la contamination du sol). Les sources peuvent être les suivantes :

Fourniture et traitement des matières premières

- * débordements du réservoir de stockage
- * réservoir de mélange (débordement, nettoyage à grande eau par exemple).

Synthèse

- * en cas d'ajout d'eau (comme solvant réactif ou substrat)
- * si de l'eau est formée lors de la réaction du procédé (en cas de réaction de condensation par exemple)
- * si la matière première contient de l'eau
- * en cas de purges de procédés et de vidanges (particulièrement sur les « eaux mères »)
- * en cas de refroidissement des flux de vapeurs organiques.

Séparation et affinage du produit

- * l'eau est utilisée pour le nettoyage du produit et capte des traces de produits / de déchets
- * agents neutralisants usés (agents acides ou alcalis)
- * régénération de résines échangeuses d'ions
- * récupération de solvant.

Stockage et manipulation du produit

Des informations détaillées sur les sources d'émission sont disponibles dans le BREF Stockage [EIPPCB, Avant-projet n°49], mais en règle générale, les émissions proviennent des sources suivantes :

- * débordements du réservoir
- * écoulements au cours du chargement / déchargement
- * fuite provenant des réservoirs ou de la tuyauterie
- * déversement provenant des fûts et des GRV.

Réduction des émissions

- * les effluents peuvent utiliser des agents neutralisants (acides ou alcalis)
- * systèmes de dépollution de l'air (eaux usées de l'épurateur par exemple)
- * évacuation de l'eau des boues
- * vidange des eaux des réservoirs d'étanchéité et des séparateurs.

Energie / utilités

- * contamination des systèmes d'eau de refroidissement par les hydrocarbures (en cas de fuite sur un équipement par exemple)
- * vidange de l'eau d'alimentation de la chaudière (qui contient des inhibiteurs de corrosion, des biocides et des dépôts de calcaire)
- * vidange d'une installation de déminéralisation d'eau

- * vidange du système de refroidissement
- * eau de condensation contaminée par de la matière première, du produit ou des déchets (en cas de fuite sur un équipement par exemple).

Infrastructure

- * opérations de nettoyage (nettoyage des réservoirs, des tuyaux et autres équipements facilitant l'accès, par exemple pour l'entretien)
- * eau utilisée dans la lutte contre les incendies
- * écoulements d'eaux de pluie du toit ou d'aires bétonnées
- * sources diffuses (fuites provenant d'un équipement du procédé par exemple)
- * huile provenant d'un équipement mécanique (compresseurs, etc.)
- * contamination du condensat par les éjecteurs de vapeur utilisés pour créer le vide
- * joints d'étanchéité à l'eau des pompes à vide
- * condensats de vapeur dans les tuyaux
- * effluents du site provenant des bureaux, des cantines, des laboratoires et des ateliers
- * rideaux d'eau pour le confinement des hydrocarbures et / ou l'absorption des gaz acides.

Systèmes de management

Des insuffisances dans le système de management ou l'inobservation des procédures par l'opérateur peuvent être sources de perturbations des procédés ou d'incidents.

4.2.2 Types de polluants

La nature des polluants présents dans les effluents est spécifique à chaque procédé mais on compte plusieurs caractéristiques génériques des effluents dans les procédés COGV :

- * mélanges d'huile/ composés organiques dans l'eau. Les huiles sont si souvent utilisées dans les procédés qu'ils constituent un risque important de contamination des effluents. D'autres contaminants organiques peuvent provenir des matières premières, des sous-produits et de l'utilisation de solvants. Ils se présentent alors sous forme d'émulsion ou de phase distincte
- * composés organiques biodégradables (en règle générale tels que mesurés en DBO)
- * composés organiques récalcitrants qui ne peuvent pas être rendus traitables par dégradation biologique conventionnelle. Ceci peut être mesuré grâce à des tests tels que la Demande Chimique en Oxygène (DCO), le Carbone Organique Total (COT), les Composés Organohalogénés Adsorbables (AOX) ou les Halogènes Organiques Extractibles (EOX)
- * composés organiques volatiles
- * métaux lourds – résultant de l'utilisation de catalyseurs
- * composés azotés ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$) et phosphates – là où ils sont utilisés dans un procédé
- * effluents acides/ alcalins
- * particules en suspension
- * chaleur.

4.3 Déchets

4.3.1 Sources d'émission

Les déchets sont extrêmement spécifiques à chaque procédé, mais les polluants clés peuvent être déduits à partir : de la connaissance du procédé, des matériaux de construction, des mécanismes de corrosion/ d'érosion et des matériaux liés à l'entretien. D'une manière générale, les déchets incluent les éléments suivants :

Fourniture et traitement des matières premières

- * matières premières hors spécifications.

Synthèse

- * catalyseurs usés et leurs substrats. Les catalyseurs peuvent être usés à cause de la désactivation chimique, de la dégradation physique ou de l'encrassement. La composition des catalyseurs varie énormément et est souvent sujette à un niveau élevé de confidentialité. De nombreux catalyseurs proviennent de métaux chers et exotiques, ce qui incite donc à la récupération de ces derniers (sur site ou hors site)
- * déchets lors de l'arrêt (les résidus organiques par exemple)
- * produits d'érosion et de corrosion à l'intérieur des équipements (les oxydes de fer et d'autres métaux par exemple).

Séparation et affinage du produit

- * milieux de purification usés. Un grand nombre de milieux sont utilisées pour éliminer les impuretés telles que l'eau ou les co-produits non recherchés (le charbon actif, tamis moléculaires, couche filtrante, dessiccants, résines échangeuses d'ions par exemple)
- * sous-produits non recherchés
- * résidus de procédé (comme les résidus organiques lourds provenant des colonnes de distillation (goudrons et cires par exemple), ou les boues des cuves). Ces produits peuvent avoir une valeur en tant que sous-produits, charge d'alimentation pour un autre procédé ou en tant que combustible
- * réactifs usés (comme les solvants organiques – ces derniers peuvent être récupérés / réutilisés ou utilisés comme combustibles pour en capter la valeur calorifique)
- * produits hors spécifications.

Stockage et manipulation du produit

Des informations détaillées sur les sources d'émission sont disponibles dans le BREF Stockage [EIPPCB, Avant-projet n°49], mais en règle générale, les émissions proviennent des sources suivantes :

- * conditionnement des déchets (fûts et sacs usés par exemple)
- * polymérisation du produit dans les citernes.

Réduction des émissions

- * adsorbants utilisés pour le nettoyage des écoulements
- * solides produits par la réduction des polluants atmosphériques (poussière provenant des dépoussiéreurs électrostatiques, des sacs filtrants par exemple)
- * solides produits par la réduction des polluants de l'eau (solides catalyseurs décantés des eaux usées, gâteau de filtration par exemple).

Energie / utilités

- * cendres/ suies provenant des fours, des systèmes de chauffe et d'autres équipements de combustion.

Infrastructure

- * équipements de l'installation démantelés
- * matériaux de construction (métal, ciment, isolant par exemple)
- * déchets généraux du site provenant des bureaux, des cantines et des laboratoires
- * agents de nettoyage usés (acide phosphorique par exemple)
- * huiles usées (lubrification, huile hydraulique, etc.)
- * fluides caloporteurs usés.

Systèmes de management

Des insuffisances dans le système de management ou l'inobservation des procédures par l'opérateur peuvent être sources de perturbations des procédés ou d'incidents.

4.3.2 Types de polluants

La forme des déchets varie, des pièces solides individualisées aux boues extrêmement fluides à forte teneur en eau. La nature des déchets dépend beaucoup du procédé. Les déchets peuvent être dangereux du fait de la présence de substances organiques toxiques ou de métaux lourds.

4.4 Facteurs influençant la consommation et les émissions

Certaines données contenues dans ce BREF sur les émissions et les consommations montrent des écarts considérables qui rendent la comparaison des performances des unités de production très difficile. Une grande partie de cette variabilité s'explique par l'influence d'un certain nombre de facteurs. Il convient de comprendre ces facteurs pour interpréter les données concernant les émissions et les consommations des procédés COGV. Voici donc de brèves explications [CEFIC, 2000 n°110].

4.4.1 Définition des limites de l'usine et degré d'intégration

Les usines sont généralement composées d'installations et d'unités de production ISBL (dans le périmètre de l'installation) et OSBL (hors du périmètre de l'installation). Ces définitions ne sont pas strictes et dépendent de la nature de l'installation globale au sein de laquelle l'installation est installée.

Dans certains sites, les activités de production associées peuvent être directement associées au procédé soumis à examen, tandis que dans d'autres sites, les mêmes activités peuvent être entreprises au sein d'installations séparées (c'est-à-dire géographiquement éloignées et/ ou exploitées par une autre entreprise).

Les procédés COGV requièrent en règle générale les utilités principales (vapeur, énergie et eau de refroidissement) et une installation de traitement des eaux usées / gaz résiduaux. Les unités de production des COGV sont très rarement des unités entièrement indépendantes et autonomes, dotées de services dédiés. En général, les unités de production des COGV font partie d'un complexe pétrochimique et / ou d'une raffinerie, au sein duquel les utilités communes sont fournies par des installations centrales (c'est-à-dire des installations dédiées à l'alimentation en énergie, la production de vapeur, au traitement des effluents et au torchage).

L'intégration au sein d'autres unités permet également la récupération et la réutilisation de flux de faible valeur ou de flux de déchets potentiels ou leur transformation en produits commercialisables, supprimant ainsi le besoin de les évacuer.

4.4.2 Définition des émissions de base

Même si les producteurs doivent régulièrement rapporter les chiffres des émissions aux autorités de régulation, il n'existe aucune base standardisée pour produire ces chiffres. Les chiffres peuvent donc correspondre aux émissions réelles ou uniquement des niveaux types. De même, ils peuvent inclure ou non les émissions provenant d'événements tels que les perturbations majeures de l'usine, les rejets d'urgence, remises en état, mises en marche et ralentissements. D'autres incohérences dans ces rapports proviennent du fait qu'on ignore si les déchets sont postérieurement recyclés ou traités en aval par le producteur même ou par un tiers ou si les déchets sont considérés comme « dangereux » ou non par les réglementations locales.

4.4.3 Technique de mesures

L'absence de méthodes standardisées de mesure et de renseignement de l'information sur les émissions rend toute comparaison directe difficile. De nombreux composants sont difficiles à mesurer et sont fréquemment rapportés selon une méthode de calcul qui peut être basée sur des informations empiriques, de modèles ou de conception.

Par exemple, les émissions fugitives non canalisées peuvent être renseignées sur la base de mesures directes ou d'estimations basées sur une technique qui comptabilise le nombre de points sources d'émissions (brides, vannes, pompes, etc.) et applique les facteurs d'émissions standard correspondant au fluide contenu. De même, la combustion des hydrocarbures en nez de torche peut ne pas être efficace à 100%. Pourtant, il n'existe aucune façon pratique de déterminer le niveau d'hydrocarbures imbrûlés. L'utilisation de différents systèmes de mesure et de différentes méthodes de renseignement de l'information peut mener à des niveaux d'émissions apparemment très différents pour des activités similaires.

4.4.4 Définition des déchets

La définition des « déchets » peut avoir un effet significatif sur le renseignement des émissions et sur la comparaison des usines qui s'ensuit. Dans certaines installations par exemple, les eaux de pluie sont comptabilisées comme des déchets car elles passent par les mêmes installations de traitement que les eaux usées de procédé. La formation et l'évacuation des déchets solides sont particulièrement complexes étant donné que de nombreux opérateurs sont nécessaires pour fournir des informations précises sur : les déchets spéciaux, les autres déchets dangereux, les catalyseurs et dessicants usés, les déchets de métaux, les matériaux de conditionnement, les rebuts ordinaires, les déchets provenant des bureaux et de la salle de restauration. D'autre part, les exigences d'information sont telles que seules certaines catégories de déchets sont mesurées et contrôlées. Dans certains cas, le catalyseur usé est régénéré hors site et/ ou passe par la récupération de métaux précieux, plutôt que d'être éliminé, ce qui rend son évaluation difficile. De même, il peut sembler que les sites hautement intégrés produisent moins de déchets puisqu'ils disposent de plus de possibilités de valorisation des flux de déchets dans les produits.

4.4.5 Localisation des usines

La localisation des usines peut avoir un impact sur le schéma de circulation du procédé et par conséquent sur la nature et la quantité des émissions. La localisation résulte en général des considérations ou des contraintes environnementales locales et des effets croisés sur l'environnement. Par exemple, une usine

implantée sur la côte peut utiliser l'eau de mer pour le procédé de refroidissement sur une base de passage unique, ce qui affecte considérablement le volume d'eaux usées de l'unité. Une telle usine peut aussi séparer les composants soufrés, qui doivent être éliminés du procédé et les convertir en sulfates, par le biais d'une oxydation à l'air humide ou par un procédé de neutralisation acide. Les effluents aqueux en résultant peuvent être autorisés à être déversés dans l'environnement marin. En revanche, les usines implantées à proximité de cours d'eau intérieurs devront incinérer les flux concentrés contenant du soufre. Dans le premier cas, les émissions de dioxyde de soufre sont nulles, tandis que dans le second, tout le soufre contenu est libéré sous forme de SO_2 .

5 TECHNIQUES G ENERIKES A PR ENDRE EN C ONSIDERATION LORS DE LA DETERMINATION DES MTD

Ce chapitre du BREF fournit normalement un catalogue de techniques pouvant être utilisées pour empêcher et maîtriser les émissions du procédé en question. Cependant, en l'absence d'échange d'informations détaillées pour tous les procédés de COGV, ceci s'avère impossible. Au lieu de cela, cette section fournit une vue d'ensemble des techniques disponibles d'un point de vue général, et de leur application aux procédés de COGV. Parallèlement à la lecture de chapitre, il convient de consulter les BREF horizontaux consacrés à ce sujet, en particulier le BREF "Gestion et traitement des eaux usées / gaz résiduaires ordinaires", qui décrit les techniques utilisées dans l'ensemble de l'industrie chimique.

Dans la plupart des cas, les procédés sont menés dans le respect de l'environnement grâce à l'association de techniques de développement du procédé, de conception du procédé, de conception de l'unité de production, de techniques intégrées au procédé et de techniques au point de rejet. La mise en place de certaines techniques peut se révéler plus facile au sein de nouvelles usines, tandis que l'on peut opter pour d'autres pour les installations existantes. Ce chapitre prend donc en compte les techniques incluant les systèmes de management, les techniques de prévention de la pollution, ainsi que les techniques de maîtrise de la pollution atmosphérique, des eaux usées et des déchets solides.

5.1 Systèmes de management

Afin de réduire l'impact environnemental des procédés de COGV, il convient d'être conscient de l'importance des systèmes de management efficaces. L'acquisition de matériel de pointe ne garantit pas automatiquement les meilleurs résultats en matière d'environnement : il est également essentiel le faire fonctionner correctement. De même, les limitations des équipements anciens peuvent souvent être atténuées par une utilisation soignée et appliquée du matériel. En général, on obtient de meilleurs résultats en matière d'environnement grâce à une installation disposant des meilleures technologies, utilisée avec le plus d'efficacité et de performance possible. La directive IPPC elle-même reconnaît cette vision dans sa définition des "techniques" comme étant déterminées "on entend aussi bien les techniques employées que la manière dont l'installation est conçue, construite, entretenue, exploitée et mise à l'arrêt".

Un Système de Management Environnemental (SME) constitue un élément du système global de management au sein duquel sont gérés la structure organisationnelle, les responsabilités, les pratiques, les procédures, les procédés et ressources, utilisés pour développer, mettre en œuvre, accomplir, réviser et vérifier la politique environnementale [InfoMil, 2000 n°83]. Les Systèmes de management environnemental sont plus performants et efficaces lorsqu'ils font partie intégrante de la gestion et du fonctionnement d'un procédé. Il n'existe pas de SME type et le choix des techniques doit être adapté aux circonstances spécifiques de chaque site.

Les Systèmes de Management Environnemental présentent un certain nombre d'avantages, internes et externes, comme par exemple [InfoMil, 2000 n°83] :

- * un meilleur aperçu des aspects environnementaux de l'entreprise
- * une amélioration de la base servant aux prises de décisions
- * une motivation supérieure du personnel
- * des possibilités supplémentaires de réduction des coûts de fonctionnement et d'amélioration de la qualité du produit
- * de meilleurs résultats en matière d'environnement
- * une amélioration de l'image de l'entreprise
- * une responsabilité réduite, des coûts d'assurances et de conformité réduits
- * un attrait supérieur pour les employés, les clients et les investisseurs
- * une amélioration des relations avec les pouvoirs publics et les groupes de défense de l'environnement.

Une gestion efficace des questions environnementales suppose un engagement d'amélioration continue de la protection de l'environnement grâce à un système cyclique de : collecte et analyse des données, établissement d'objectifs, définition de cibles, mesure des progrès et révision des objectifs selon les résultats obtenus.

Cette approche systématique peut être facilitée par l'adoption de normes standardisées de management comme le Système de management environnemental et d'audit (SMEA) [CE, 1993 n°41] ou l'ISO 14001.

Les sections suivantes fournissent des informations sur les techniques de management ayant déjà prouvé leur efficacité dans le domaine des résultats environnementaux au sein des procédés de COGV. La liste des techniques n'est pas exhaustive et inclut de nombreuses pratiques qui relèvent du bon sens dans une installation correctement gérée. Il a d'ailleurs été constaté que les installations "correctement gérées" affichaient généralement de bons résultats en matière d'environnement et de rentabilité, et que l'inverse se vérifiait aussi souvent [Agence de l'Environnement (E&W), 1988 n°5] [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°7].

5.1.1 Engagement de management

L'engagement pour une gestion excellente des résultats en matière d'environnement comporte deux étapes. La première étape consiste en l'élaboration par l'équipe de management au plus haut niveau d'une stratégie environnementale / durable. La deuxième étape réside dans l'engagement de ce management à appliquer cette stratégie. Il existe de nombreuses stratégies environnementales, mais les engagements requis par l'initiative « Responsible Care® » du CEFIC [CEFIC, 1999 n°17] fournissent un cadre de qualité pour la mise en oeuvre des techniques de management. Les aspects essentiels de cette initiative sont les suivants :

- * engagement à se conformer au minimum aux dispositions légales, et à collaborer avec les pouvoirs publics pour développer et mettre en place les mesures nécessaires
- * employés et sous-traitants conscients de l'engagement, participant à sa mise en place
- * dialogue ouvert au sein de l'organisation et à l'extérieur
- * identification et étude de l'impact des activités sur la santé, la sécurité et l'environnement, des produits et des procédés.

Cet engagement d'amélioration des résultats environnementaux peut être exposé publiquement par la publication de rapports environnementaux de l'entreprise (ou spécifiques à une installation particulière). Ces rapports peuvent traiter de la conformité aux exigences légales, de la performance vis-à-vis des cibles, et des améliorations prévues.

Certaines entreprises ne se sont pas limitées à adopter des engagements officiels de gestion comme le programme Responsible Care, et ont opté pour des visions complémentaires qui vont plus loin et intègrent la « pensée écologique » dans l'entreprise pour augmenter le fonctionnement sur un mode environnemental et durable. Ces mesures peuvent, par exemple, inclure des stratégies d'utilisation de sources d'énergie renouvelable, une évaluation comparative de la performance énergétique et la réutilisation innovante des déchets, ainsi que des eaux usées et des gaz résiduels dans l'enceinte du site et à l'extérieur.

5.1.2 Organisation et responsabilité

Il convient de faire participer tous les niveaux du management de l'organisation, afin d'assurer de bons résultats en matière d'environnement. Pour s'assurer que la gestion des questions environnementales est entièrement intégrée aux systèmes de prise de décision de l'entreprise, il convient de disposer d'une structure organisationnelle bien définie. Le but est de créer une culture du personnel au sein de laquelle la considération des questions environnementales fait partie intégrante des procédés de réflexion du personnel, au même titre que la sécurité ou les coûts.

Ceci exige que tous les employés soient conscients de leurs fonctions et de leurs responsabilités en matière de protection de l'environnement. Par conséquent, le management de l'entreprise doit veiller à ce que les procédés soient assurés de façon appropriée en terme de nombre d'opérateurs, d'expertise technique et d'expérience des opérateurs.

Les procédures écrites occupent une place fondamentale dans l'obtention d'une bonne performance et doivent être rédigées pour tous les aspects importants de l'exploitation de l'unité. La rédaction de procédures n'assure pas, en elle-même, de bons résultats. Des systèmes doivent être mis en place pour vérifier que les procédures sont assimilées et respectées. Les activités ayant, par le passé, présenté les niveaux de risque les plus élevés (communication médiocre au cours du relais entre les équipes de travail par exemple) doivent être ciblées grâce à des procédures plus détaillées. Les procédures doivent être soumises à un contrôle qualité et révisées régulièrement afin de refléter l'apprentissage de l'exploitation de l'installation.

Une procédure de discipline bien comprise doit être mise en place pour régler les problèmes de négligence flagrante chez les employés. Cependant, il convient de peser le pour et le contre entre ce besoin de discipline et le désir d'encourager un débat ouvert sur les erreurs d'exploitation, afin que les incidents soient étudiés et qu'il y soit remédié.

Voici une liste d'autres bonnes pratiques :

- établir des dispositifs d'intervention visant à identifier les incidents potentiels de procédé et à fournir des lignes directrices en réponse aux incidents.
- établir des procédures visant à identifier les plaintes et les incidents, à y répondre et à en tirer des enseignements.
- établir un point de contact clair (à un niveau de responsabilité suffisant) pour garantir une « responsabilité » globale des questions environnementales.
- développer des objectifs environnementaux spécifiques à chaque installation, en plus des objectifs de l'entreprise.
- inclure les objectifs environnementaux aux évaluations annuelles des résultats des employés.
- faire des questions environnementales un point de base à l'ordre du jour dans toutes les réunions.

L'efficacité de ces systèmes peut être évaluée par un contrôle global des résultats du procédé en matière d'environnement. Les résultats de la surveillance doivent également être examinés régulièrement (de préférence en comparaison avec les indicateurs de résultats convenus) et doivent faire partie du procédé d'évaluation du management.

5.1.3 Formation

Une formation adéquate doit être dispensée à tous les membres du personnel concernés par l'exploitation du procédé afin de garantir leur compétence dans leurs fonctions. La formation doit traiter les conséquences environnementales de leur travail ainsi que les procédures de gestion des incidents. Le personnel doit être rompu aux exigences de toutes les autorisations environnementales et comprendre comment ses activités peuvent affecter le niveau de conformité. Les formations reçues par le personnel doit faire l'objet d'enregistrements et ces documents doivent être conservés et revus régulièrement afin d'être sûr qu'ils correspondent toujours aux besoins du poste.

Il existe également d'autres moyens, moins formels, de former et d'informer les employés. Des tableaux d'affichage d'informations, des briefings en cascade et des magazines internes peuvent, par exemple, être utilisés pour diffuser les résultats environnementaux. Un engagement positif peut également être encouragé par un système de suggestions récompensant les approches novatrices des questions environnementales.

5.1.4 Conception et développement de procédé

Les entreprises doivent utiliser des normes et procédures écrites lors des modifications d'installations existantes ou lors de la conception d'une nouvelle unité de production. La modification ou la conception d'une unité doit, au minimum, répondre aux critères techniques nationaux et internationaux en terme de matériaux, de conception des équipements et de fabrication. Tous les choix ou modifications de conception doivent être enregistrés afin de permettre une certaine traçabilité.

Il est important, dans le cadre du développement de technologies plus propres, de disposer de dispositifs de recherche et de développement (R&D). La protection de l'environnement doit faire partie intégrante des normes de conception étant donné que les techniques pouvant être intégrées le plus tôt possible dans la phase de conception sont à la fois plus efficaces et meilleur marché. La conception initiale du projet doit prendre en compte la façon dont les principes fondamentaux (addition, substitution, suppression et redondance/duplication) peuvent être appliqués aux substances des procédés, aux variables des procédés et aux équipements afin d'empêcher les dégagements [Noyes, 1992 n°35]. Par exemple, le fait de considérer une « substitution » dans le cadre des « substances de procédé » peut permettre d'identifier une possibilité d'utiliser un produit chimique moins toxique. De même, la duplication peut comprendre l'utilisation d'un second thermocouple pour mesurer une température particulièrement critique. Il a été prouvé que de tels processus de modification réduisent la gravité des conditions d'exploitation, les quantités de matières toxiques, et la complexité du procédé, tout comme elles améliorent la maîtrise du procédé.

Toute unité de production présente des conditions anormales de fonctionnement, même si elle fait l'objet d'une bonne conception et de bonnes conditions d'exploitation. Les émissions étant généralement beaucoup plus élevées dans des conditions anormales de fonctionnement, il convient de réduire le nombre et la durée de ces événements. Des conditions anormales de fonctionnement peuvent survenir pour de nombreuses raisons, par exemple : perte d'alimentation énergétique, activation des soupapes de sécurité due à une forte pression, perturbations des unités de production ou des systèmes de protection de l'environnement, ou exploitation incorrecte.

L'impact des conditions anormales de fonctionnement peut être réduit par l'utilisation d'analyses de risque et de danger visant à identifier les événements chimiques ou physiques pouvant se produire au sein de tout compartiment du procédé (forte pression, température élevée par exemple). Dans le cas où l'analyse indique que des plages critiques pourraient être atteintes, des mesures de sécurité doivent être prises. Ces mesures peuvent comprendre des mesures techniques (ex : des soupapes de sécurité) et/ou des systèmes de management (ex : des procédures d'arrêt). Les mesures techniques peuvent comprendre :

- * la connexion de soupapes de sécurité aux torches ou aux réservoirs d'éjection
- * des bassins de rétention d'urgence sur le dispositif de drainage des effluents pour protéger les unités de traitement des eaux usées contre les déversements toxiques
- * des réservoirs de confinement secondaires sur les unités de production.

L'[Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°6] britannique conseille également de procéder à une révision critique de la conception des nouveaux procédés et des procédés existants pour s'assurer que les pratiques suivantes ont été appliquées.

- examen des répercussions sur l'environnement de toutes les matières premières, des intermédiaires et des produits.
- identification et caractérisation de toutes les émissions potentielles prévues et imprévues
- séparation des déchets à la source (pour faciliter leur réutilisation et leur traitement)
- traitement des flux de déchets à la source (pour exploiter des flux très concentrés/ à faible débit)
- solutions de confinement disponibles en cas de déversement
- réduction des pertes fugaces grâce à des équipements à haute intégrité
- systèmes tampons pour absorber les flux et les charges
- installation de systèmes d'abattement de secours, où ils sont appropriés
- attribution aux déchets du coût total de leur traitement et élimination.

La conception de l'unité doit aussi prendre en compte l'impact environnemental de l'éventuel démantèlement de l'unité, l'anticipation permettant un démantèlement plus facile, plus propre et meilleur marché. Le démantèlement comporte des risques pour l'environnement car il peut contaminer les terres (et les eaux souterraines) et générer de grandes quantités de déchets solides. Les techniques de prévention sont spécifiques à chaque procédé mais des considérations générales peuvent être trouvées dans le document [Hicks, 2000 n°84]. Elles peuvent notamment être :

- * éviter les structures souterraines
- * inclure des dispositifs facilitant le démontage physique (points de coupure, anneaux de levage)
- * choisir des finitions de surface qui soient faciles à décontaminer
- * utiliser une configuration d'équipements qui réduise l'emprisonnement de produits chimiques et facilite la vidange/le nettoyage
- * concevoir des unités flexibles et indépendantes, permettant une fermeture par étapes.

L'approche spécifique des activités en relation avec l'environnement, la santé et la sécurité au sein d'une unité de production varie d'une entreprise à une autre. L'Annexe VII décrit l'exemple spécifique de la Finlande [Institut Finlandais de l'Environnement, 1999 n°62].

5.1.5 Planification industrielle et logistique

Tout comme on examine les techniques faisant partie d'un procédé, il convient également d'examiner les possibilités élargies d'interaction entre un procédé et son milieu extérieur (c'est ce qu'on appelle « l'Ecologie industrielle » [InfoMil, 2000 n°83]). Les nouvelles unités de production offrent de bonnes possibilités d'optimisation du lieu d'implantation et de la logistique, même si la question est plus directement liée à la planification spatiale. Voici des exemples des questions à étudier lors de la planification d'une nouvelle unité :

- * distance par rapport aux clients et aux fournisseurs (en particulier pour les composants toxiques ou dangereux)
- * intégration de la chaleur à l'échelle des entreprises et activités voisines
- * recyclage ou réutilisation des sous-produits ou des déchets par les entreprises voisines
- * partage des utilités ou des installations environnementales (par exemple Unités de cogénération - production combinée de chaleur et d'énergie, stations d'épuration des eaux usées, unité d'oxygène/azote)
- * infrastructure (par exemple, réseau de pipelines plutôt que transport routier, ferroviaire ou maritime)
- * zonage (selon des critères de sécurité, bruit, odeur, circulation, etc.).

5.1.6 Maîtrise du procédé

Pour obtenir de bons résultats en matière d'environnement, il convient de mettre en place une maîtrise du procédé efficace, visant à atteindre un fonctionnement stable et des rendements élevés. L'opérateur doit être capable de prouver que le procédé est maîtrisé de façon appropriée, dans tous les modes de fonctionnement (à savoir : conditions normales de fonctionnement, démarrage, arrêt, conditions anormales de fonctionnement). L'opérateur doit identifier les indicateurs-clés de performance et les méthodes servant à mesurer et à contrôler ces paramètres. Les paramètres-clés sont en général le débit, la pression, la température, la composition et la quantité.

Les procédures doivent couvrir tous les modes de fonctionnement, afin de garantir une utilisation effective et efficace des systèmes de contrôle. Les procédures doivent faire l'objet d'une révision régulière visant à prendre en compte les observations pratiques et l'expérience.

Les procédés doivent être équipés d'instruments de mesure permettant de surveiller les paramètres-clés de fonctionnement. Les données de surveillance du procédé doivent être enregistrées et conservées afin de fournir des informations adéquates pour d'éventuels diagnostics. Les systèmes modernes de contrôle, comme le SNCC (Système Numérique de Contrôle-Commande) ou l'API (Automate programmable industriel), intègrent la surveillance du procédé permettant une correction rapide et/ou un arrêt automatique et sécurisé en cas d'écart par rapport aux conditions normales de fonctionnement.

Le démarrage et l'arrêt des unités engendrent souvent une faible efficacité du procédé, provoquant des niveaux d'émissions supérieurs à ceux rencontrés dans des conditions normales de fonctionnement. Ceci doit être pris en compte dans la conception des unités et dans le dimensionnement des systèmes de protection de l'environnement. Le nombre de démarrages et d'arrêts doit être réduits en optimisant la planification de la production.

Le personnel doit être conscient des conséquences environnementales associées à des événements anormaux, et doivent savoir comment concilier ces conséquences avec les exigences primordiales de maintien de la sécurité au sein de l'unité de production. Le personnel doit être formé à réagir dans des conditions anormales de fonctionnement et doit s'y entraîner par des exercices de mise en situation.

Il convient de documenter et d'analyser les conditions anormales de fonctionnement afin d'en identifier les origines. Des techniques doivent être mises en place pour garantir que les situations à l'origine de ces conditions anormales ne se reproduisent pas. Cet exercice d'apprentissage peut être facilité par la mise en place d'une culture de « non reproche » au sein de laquelle l'identification des causes prime sur l'attribution de reproches aux individus.

Les sites de production de COGV sont souvent soumis à la directive « Seveso II » (COMAH, Contrôle des Risques Majeurs d'Accident) [EC, 1996 n°32]. L'application de la directive Seveso II va au-delà du domaine de compétence légal de l'IPPC, mais la directive IPPC (dans son article 3d) exige que l'exploitation des installations intègre les mesures nécessaires de « prévention des accidents et de limitation de leurs conséquences ».

La directive Seveso II demande la préparation d'un « rapport de sécurité », destiné à l'opérateur, fixant une politique de prévention des accidents majeurs et désignant les mécanismes garantissant que cette

politique est bien mise en place. La politique de prévention des accidents majeurs vise à protéger les personnes et l'environnement grâce à des moyens, des structures et des systèmes de gestion appropriés. La politique de protection doit prendre en compte les principes de l'Annexe III de la directive Seveso.

5.1.7 Maintenance

La maintenance de l'unité de production et des équipements du procédé est essentiel pour exploiter correctement le procédé et comporte des approches à la fois préventives et réactives.

La maintenance préventive a un rôle très important dans l'optimisation de la performance en matière d'environnement, et c'est souvent l'approche privilégiée. Il convient d'établir un programme structuré de maintenance préventive, après examen détaillé de la fréquence et des conséquences des pannes de matériel. Le programme d'entretien doit être complété par des systèmes adaptés d'enregistrements avec sauvegarde+ et de tests de diagnostic. La responsabilité de la planification et de l'exécution de la maintenance doit être clairement établie.

Le besoin d'une maintenance corrective peut être réduit grâce à la vigilance du personnel en matière de problèmes imminents (par exemple perturbations du procédé et fuites). Les programmes de détection et de réparation des fuites peuvent également jouer un rôle important.

Le nettoyage du matériel constitue une activité répandue de la maintenance, qui permet d'éliminer les dépôts indésirables (résidus de réaction, produits de corrosion, tartre, etc.). Le nettoyage peut être effectué par des moyens chimiques (un solvant comme l'eau ou un acide faible) ou par des méthodes mécaniques (grattoirs, racleurs, etc.). Il est possible de réduire la quantité de flux de déchets provenant du nettoyage en réduisant les besoins de nettoyage (c'est-à-dire la fréquence) et en réduisant la quantité de dépôts accumulés. Il convient de prêter une attention particulière à la récupération des eaux de lavage du matériel enlevé pour être nettoyé ailleurs (hors site).

Les modifications de matériel effectuées au cours d'une maintenance sont fréquentes dans de nombreuses unités, et doivent donc être traitées dans des procédures ne les autorisant qu'après un certain niveau d'évaluation des risques. Les remises en marche des procédés s'en suivant doivent dépendre de vérifications post-modification.

5.1.8 Surveillance

La surveillance a été identifiée comme une activité courante dans les procédés IPPC. Il est soumis à un BREF horizontal intitulé « Surveillance » [EIPPCB, Avant-projet n°51]. Ce document fournit des informations d'ordre général sur l'échantillonnage et l'analyse, et doit être consulté conjointement à ce BREF sur les COGV.

La surveillance constitue une activité essentielle dans le fonctionnement des procédés COGV. Cependant, elle est souvent coûteuse et prend beaucoup de temps. C'est pourquoi, lors de la mise en place du programme de surveillance, les objectifs doivent être clairement établis. Les opérateurs de fonctionnement et de régulation du procédé peuvent utiliser la surveillance pour fournir des informations sur des éléments tels que :

- * Maîtrise et optimisation de procédé. La surveillance est utilisée pour maîtriser un procédé par le suivi de paramètres physiques et chimiques significatifs. Par maîtrise du procédé, on entend l'application des conditions dans lesquelles le procédé est exploité de façon sûre et économique. Les paramètres de procédé changent rapidement : ils font donc l'objet d'une surveillance continue, associée à des systèmes d'alarme et de débrayage du procédé.
- * Maîtrise de l'efficacité du traitement externe. L'efficacité du traitement en bout de chaîne peut être garantie par le fournisseur du matériel ou bien stipulée sur l'autorisation d'exploiter. Une bonne efficacité de traitement résulte en général de bonnes pratiques d'exploitation et requiert une bonne formation, et de l'expérience. Il convient de bien connaître l'interdépendance qui existe d'une part entre la maîtrise du procédé et la formation de flux de déchets et d'autre part entre l'efficacité du traitement et les émissions en sortie.
- * Maîtrise des émissions. Les émissions dans l'air et dans l'eau (et les formations de déchets solides) sont caractérisées et quantifiées afin de vérifier la conformité avec les prescriptions des autorisations d'exploiter (ou avec d'autres mesures de la performance). Le rapport d'émission en découlant permet de vérifier si l'autorisation couvre toutes les émissions significatives (y compris celles dans les eaux de refroidissement et les eaux pluviales). Il convient, autant que faire se peut, de rassembler les données

concernant les débits afin de pouvoir permettre d'effectuer un calcul des masses émises. Il peut également être nécessaire de procéder à une surveillance du bruit et des odeurs émises.

* Qualité de l'environnement ambiant. Les substances servant d'indicateur peuvent être surveillées afin d'évaluer l'impact du procédé sur l'environnement local (notamment sur la pollution de l'air, de l'eau, du sol et des eaux souterraines).

* Contrôle qualité. Vérification régulière de la quantité et de la qualité des apports de matière première dans le procédé (par exemple teneur en soufre du fioul, qualité de l'eau) pour comparaison avec les caractéristiques techniques.

* Hygiène et sécurité du travail. Tests visant à identifier les risques liés à l'exposition du personnel sur le lieu de travail, à court et à long terme.

* Résolution de pannes. Il est possible d'utiliser des programmes intensifs, de courte durée, pour examiner des points spécifiques du procédé.

Un programme de surveillance visant à traiter ces points doit indiquer la fréquence, la localisation et la méthode de prélèvement d'échantillons et d'analyse. La surveillance comprend en règle générale une analyse quantitative précise. Cependant, des observations (visuelles ou olfactives) faites par les opérateurs peuvent également jouer un rôle important dans la détection de dégagements anormaux. Les résultats des programmes de surveillance doivent être utilisés de façon approfondie et les résultats doivent être conservés pour servir aux analyses de tendances et aux diagnostics.

5.1.9 Audit

Les exploitants ne doivent pas uniquement s'appuyer sur les audits indépendants menés par des organismes externes, comme les législateurs, mais doivent également disposer de leurs propres systèmes internes. La fréquence, le niveau de détail et le champ des audits varient en fonction des objectifs. Ces audits peuvent être les suivants :

- * revue de la mise en oeuvre des politiques environnementales
- * vérification de la conformité aux procédures, normes et exigences légales
- * identification du besoin de nouvelles normes ou de leur amélioration, des procédures et des systèmes de travail
- * éveil des consciences dans le domaine de la protection environnementale
- * évaluation de l'impact du procédé sur l'environnement.

L'audit doit être basé sur des critères de résultats déterminés au préalable.

En cas d'identification de manquements, il convient également de procéder à des recommandations permettant une action corrective. Il est également nécessaire de disposer de systèmes permettant de garantir l'enregistrement et la mise en place de telles actions. Des directives d'audit officielles sont disponibles dans les séries ISO 14000, dans l'EMAS et dans les Etats membres, par exemple [GB CIA, 1991 n°39].

5.1.10 Connaissance des coûts et financement

Au niveau de l'exploitation, il convient de bien comprendre les coûts associés à la production de déchets solides, aqueux et gazeux, dans le procédé. Pour ce faire, on peut utiliser des pratiques de comptabilité permettant d'attribuer entièrement les coûts d'élimination et de traitement au procédé (ou sous unités) à l'origine de ces derniers.

L'exploitant du procédé doit être capable de prouver que les ressources financières adaptées sont allouées pour exploiter le procédé, conformément aux conditions d'autorisation et aux engagements internes. Un plan de financement à long terme doit être disponible, afin d'assurer le financement d'investissements environnementaux anticipés. Les dépenses dont l'objectif est uniquement environnemental doivent être étudiées en parallèle des initiatives commerciales.

Dans le domaine des produits chimiques, les coûts de réduction des émissions peuvent diminuer la rentabilité de l'activité plutôt que d'être appliqués aux clients et intégré dans le prix de vente [Agence de l'Environnement (E&W), 1998 n°1]. Les initiatives de minimisation des déchets permettant d'améliorer les résultats en matière d'environnement tout en réduisant les coûts peuvent donc être extrêmement bénéfiques.

5.2 Prévention de la pollution

La définition que donne la directive IPPC des meilleures techniques disponibles donne la priorité aux techniques préventives par rapport aux autres méthodes. Cette définition est en parfaite harmonie avec la hiérarchie de gestion des déchets, qui préconise :

1. d'éliminer les formations de déchets de par la conception des procédés
2. de réduire les déchets à la source par des changements apportés au matériel et aux procédures
3. de recycler les déchets
4. de récupérer dans les flux de déchets tout ce qui peut être une ressource
5. de traiter et d'éliminer les déchets

Il convient de prendre en compte séquentiellement chaque niveau de la hiérarchie ; l'attention ne peut être portée au niveau suivant que lorsque toutes les options du précédent niveau ont été épuisées. Les déchets doivent être progressivement éliminés à chaque niveau ; seuls les déchets ne pouvant être évités par le biais de la prévention et du recyclage restent à traiter et à éliminer en utilisant des techniques « conventionnelles » d'abattement en bout de chaîne. La hiérarchie de gestion des déchets s'applique aussi bien aux formations de déchets gazeux qu'aqueux, que solides.

On utilise une grande variété de termes pour se référer à la prévention de la pollution, parmi lesquels : mesures intégrées au procédé, chimie verte, réduction de la pollution, réduction à la source, production plus propre, minimisation des déchets, réduction des déchets, technologie propre et techniques peu polluantes. Toutes ces propositions se réfèrent, pour l'essentiel, au concept de mise en œuvre d'une protection proactive et plus efficace de l'environnement, via l'intégration de la prévention de la pollution et de l'efficacité énergétique au sein du procédé de production. Ce concept reconnaît le fait qu'une fois les déchets créés, il est impossible de les détruire : on ne peut que les modifier. La prévention offre une approche plus de précaution que curative de la protection de l'environnement et est souvent compatible avec le « développement durable ».

De nombreuses entreprises ont d'ores et déjà prouvé que l'utilisation créative des techniques de prévention de la pollution non seulement réduit l'impact sur l'environnement mais permet aussi d'améliorer l'efficacité et d'augmenter les profits. L'USEPA a signalé que la prévention de la pollution présentait de nombreux avantages par rapport aux techniques de traitement en bout de chaîne (Tableau 5.1).

Avantages directs	Avantages indirects
<ul style="list-style-type: none"> * Réduction des coûts de traitement des déchets (qu'il soit sur site ou hors site) * Réduction des frais d'évacuation appliqués par les législateurs * Réduction des dépenses en matières premières (du fait de rendements améliorés) * Economie du fait de la réutilisation ou de la vente de déchets * Réduction des coûts de conformité environnementale (amendes et mises à l'arrêt) * Réduction des risques de déversements/ fuites * Réduction des émissions secondaires provenant des installations de traitement des déchets * Maintien (ou possible augmentation) des parts de marché pour les produits 	<ul style="list-style-type: none"> * Réduction de la probabilité de coûts futurs découlant de la remise en état, la responsabilité civile et la mise en conformité avec les réglementations futures * Amélioration des relations avec la communauté locale et un public plus large * Accroissement de la prise de conscience environnementale auprès des opérateurs de procédé et de la direction * Amélioration de la santé des employés et des personnes vivant à proximité des installations

Tableau 5.1 : Avantages de la prévention de la pollution
[USEPA, 1995 n°12]

Il existe de nombreuses techniques de prévention de la pollution, aussi bien dans le domaine du **matériel que de la gestion**. Leur application est extrêmement spécifique à chaque procédé, mais l'USEPA a établi une classification générale, comme indiquée dans la Figure 5.1. Ces principes peuvent être appliqués à n'importe quelle étape de la vie du procédé. Cependant, c'est au moment de la conception d'un nouveau procédé sur un nouveau site que les meilleures possibilités sont offertes. Les nouveaux procédés permettent la mise en œuvre des dernières technologies, l'optimisation de l'intégration de la chaleur, l'optimisation de la logistique et la maîtrise du procédé, et l'optimisation des combinaisons de techniques intégrées au procédé et techniques en bout de chaîne. Au sein des procédés existants, les possibilités de

prévention de la pollution sont plus limitées. Cependant, l'approche structurée d'une « initiative de minimisation des déchets » identifie plusieurs options.

Les principes de ces techniques génériques de prévention sont décrits dans les sections suivantes. Cependant, la nécessité de prendre en compte les facteurs locaux a fait qu'il n'y a pas eu de tentative pour établir une liste définitive de ces techniques. Dans tous les choix de technique, il convient de prendre en compte la totalité des conséquences d'un changement dans le procédé, afin de s'assurer que ce changement ne crée pas de nouveaux flux de déchets ou n'affecte pas la qualité du produit. D'autres exemples de techniques préventives au sein des procédés chimiques sont disponibles dans les documents suivants : [USEPA, 1995 n°12], [Nelson, 1992 n°45] et [Smith & Petela, 1991 n°46].

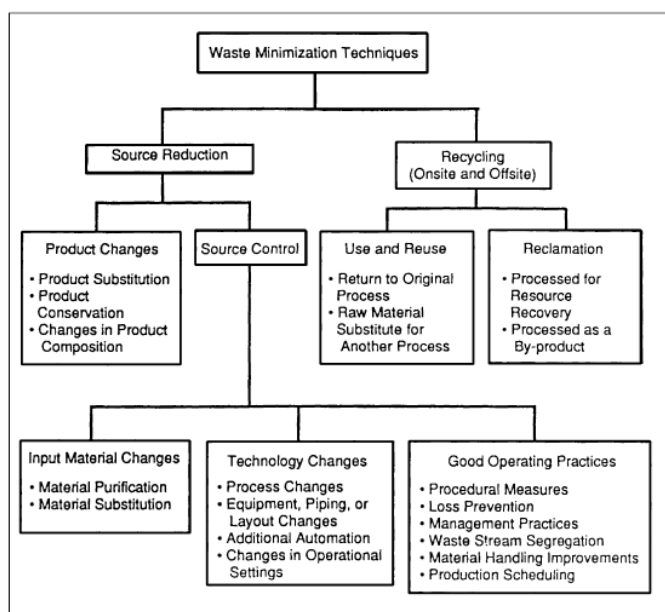


Figure 5.1 : Techniques de minimisation des déchets
[USEPA, 1998 n°42]

5.2.1 Réduction à la source

Les techniques de réduction à la source ont pour objectif de prévenir les formations de déchets par le biais de modifications des substances, du matériel utilisé et des procédures du procédé. Il n'existe pas de hiérarchie pour les techniques de réduction à la source, elles peuvent être associées entre elles. Les techniques de recyclage des déchets ne doivent être mises en œuvre que lorsque les techniques de réduction à la source ont toutes été épuisées.

Il convient de prendre en compte les conséquences environnementales d'un nouveau procédé ou d'un nouveau produit le plus tôt possible au cours du développement d'un projet. Les étapes de recherche et de développement offrent par conséquent les meilleures occasions de faire des choix de conception fondamentaux pour réduire l'impact environnemental du procédé.

La recherche et le développement peuvent permettre d'identifier plusieurs réactions possibles pour la production d'un même produit. Ces différentes options doivent être examinées et évaluées en terme de rendement, de génération de sous-produits, de santé et de sécurité et d'impact environnemental [USEPA, 1995 n°12]. Les exploitants doivent conserver des traces écrites concernant l'historique de la conception du procédé et le processus de prise de décision afin de pouvoir présenter les options alternatives de procédé ayant été étudiées ainsi que les raisons ayant motivé le choix de l'option retenue.

L'intégration de la protection de l'environnement dans la conception du procédé a donné naissance aux termes « synthèse verte » et « chimie verte ». La chimie verte a été définie comme « l'utilisation d'un ensemble de principes réduisant ou éliminant l'utilisation ou la génération de substances dangereuses lors

de la conception, de la fabrication et de l'application de produits chimiques » [Anastas & Warner, 1998 n°44]. Cette définition va au-delà de la simple production des produits chimiques, mais les producteurs et les législateurs devraient prendre en compte le « cycle de vie » élargi des produits chimiques afin de mettre en œuvre une protection holistique de l'environnement. Le magazine « Green Chemistry » de la Royal Society of Chemistry fait état de nombreux développements dans ce domaine (ISSN 14639262, e-mail : minhash@rsc.org).

L'objectif de la chimie verte est de réduire les risques inhérents associés aux produits et aux procédés, tout en maintenant les améliorations de la qualité de vie introduites par l'industrie. Il ne s'agit pas d'une approche radicalement nouvelle : elle est basée sur des facteurs ayant toujours fait partie de la conception du procédé, mais intègre des considérations environnementales au cœur de la prise de décision. La chimie verte a été résumée en douze principes (Tableau 5.2). Ces derniers doivent être intégrés à la conception de tout nouveau procédé de COGV, et à chaque fois que des modifications majeures de procédés existants le permettent.

1. Il est préférable de prévenir la formation de déchets plutôt que de les traiter ou de les nettoyer une fois formés.
2. Il convient de concevoir des méthodes de synthèse permettant de maximiser l'incorporation de toutes les substances utilisées dans le procédé au sein du produit final.
3. Tant que faire se peut, il convient de concevoir des méthodologies de synthèse visant à utiliser et à générer des substances non toxiques, ou dotées d'une faible toxicité pour la santé et pour l'environnement.
4. Les produits chimiques doivent être conçus de façon à conserver leur efficacité tout en réduisant leur toxicité.
5. Il convient d'éviter, tant que faire se peut, l'utilisation de substances auxiliaires (par exemple solvants, agents de séparation) et de n'utiliser que des substances inoffensives dans le cas contraire.
6. Il est nécessaire d'identifier les besoins énergétiques pour leurs impacts environnemental et économique et de les minimiser. Les méthodes de synthèse doivent être mises en œuvre à température et à pression ambiantes.
7. Il convient d'utiliser, lorsque les conditions techniques et économiques le permettent, une alimentation en matière première renouvelable plutôt qu'une ressource s'épuisant.
8. Une dérivation (utilisation de dérivés) non nécessaire (groupe de blocage, protection/déprotection, modification temporaire ou procédés physiques/chimiques) doit être évitée, autant que faire se peut.
9. Les réactifs catalytiques (aussi sélectifs que possible) sont supérieurs aux réactifs non catalysés.
10. Les produits chimiques doivent être conçus de façon à ce que, une fois leur rôle rempli, ils ne persistent pas dans l'environnement et se décomposent en produits à dégradation inoffensive.
11. Les méthodologies analytiques doivent être davantage développées afin de permettre une surveillance et une maîtrise en temps réel, au cœur du procédé, avant la formation de substances dangereuses.
12. Il convient de choisir les substances et la forme de la substance utilisées dans le procédé chimique afin de minimiser les accidents chimiques potentiels, y compris les dégagements, explosions et incendies éventuels.

Tableau 5.2 : Principes de la Chimie Verte
[Anastas & Warner, 1998 n°44]

5.2.1.1 Changements de produit

Même si cette question va au-delà de la portée de l'IPPC, si le produit d'un procédé détériore l'environnement de façon significative, les opérateurs et législateurs doivent remettre en question la nécessité de sa production et examiner la viabilité de solutions alternatives. S'il est possible de produire un produit moins nocif pour l'environnement, remplissant le même rôle, respectant un cahier des charges équivalent et présentant un coût de production similaire, le choix devra se porter sur ce produit de substitution. Les changements de produit sont de plus en plus demandés par les clients, les banques et les compagnies d'assurance qui exigent qu'on apporte une attention supérieure à l'ensemble du cycle de vie du produit.

Il est également possible de reformuler ou de revoir les caractéristiques d'un produit pour réduire la quantité de déchets découlant de sa production (par exemple en assouplissant les caractéristiques du produits, il est possible d'éviter une étape de séparation). Cependant, de tels changements peuvent comporter de fortes contraintes économiques et techniques étant donné qu'ils doivent être acceptés par les clients (qui ont à gérer leurs propres contraintes de minimisation des déchets).

5.2.1.2 Changement de produits entrants

La synthèse d'un composé organique débute généralement avec la sélection d'une substance de départ. Ce choix a un poids considérable vis-à-vis de l'impact du procédé sur l'environnement. Le choix ne doit pas seulement prendre en compte les propriétés dangereuses des matières premières et les conséquences en aval de la conception, mais doit également considérer l'impact environnemental du mode de fabrication. L'objectif est de minimiser ces impacts sur l'environnement en remplaçant ces substances par des matières premières moins nocives.

De même, les réactifs chimiques auxiliaires utilisés dans un procédé peuvent poser des problèmes en matière d'environnement, soit directement du fait de leurs propriétés dangereuses, soit indirectement du fait du traitement en aval nécessaire à leur utilisation (par exemple séparation d'avec le produit). Les solvants organiques sont des réactifs très utilisés dans la production des COGV. Les procédés au sein desquels ils sont mis en œuvre doivent être évalués afin de déterminer si l'utilisation du solvant est absolument nécessaire (par exemple, peut-on le remplacer par de l'eau ?). Lorsque l'utilisation d'un solvant organique est indispensable, on peut examiner la possibilité de le remplacer par un solvant de volatilité inférieur et doté d'un impact moindre sur l'environnement. Une fois ces paramètres optimisés, il convient de s'efforcer de réduire l'utilisation globale et les pertes de solvants.

Les impuretés présentes dans les matières premières et dans les produits chimiques auxiliaires introduisent des espèces chimiques parasites dans le procédé. Ces produits chimiques finissent généralement par polluer le produit, ce qui contraint à procéder à une étape de séparation, suivie d'un traitement/ d'une élimination du flux de déchet. Cette étape peut être évitée en utilisant le plus haut degré de spécification des matières premières et produits chimiques auxiliaires, et en utilisant des inhibiteurs pour prévenir la formation de sous-produits non désirés.

5.2.1.3 Changements de technologie

Les changements de technologie impliquent de modifier les équipements de procédé existants ou d'utiliser un procédé fondamentalement nouveau pour produire un même produit. Les changements de technologie visant souvent les équipements du procédé, leur mise en œuvre est souvent ralentie par des nécessités de conception, d'accord d'investissement et de construction. Les nouvelles technologies, notamment les procédés de catalyse, peuvent également être brevetées, ce qui peut entraver une adoption généralisée.

Changements de procédés de production : Les dépenses liées aux matières premières représentent en général le coût le plus important dans la production des COGV. Pour des raisons commerciales, les opérateurs ont donc pour objectif de maximiser le rendement et la sélectivité de la réaction en appliquant des procédés efficaces mettant en œuvre des catalyseurs très performants et sélectifs, et des réacteurs bien conçus. Cette approche permet en général de garantir la minimisation des émissions dans l'environnement.

Les réactifs catalytiques sont généralement supérieurs aux réactifs non catalytiques en matière d'environnement et de rendement de procédé, même si les catalyseurs peuvent créer des problèmes environnementaux. Lors de la conception des catalyseurs, il vaut mieux éviter les rendements faibles par passage de réactifs car ils engendrent un recyclage substantiel qui coûte cher et consomme de l'énergie. Cependant, une conversion faible par passage engendre souvent une sélectivité élevée, et il existe donc un équilibre économique entre l'amélioration de la consommation en alimentation de départ et le coût de l'énergie pour les recyclages. L'annexe située page 389 fournit des informations pratiques supplémentaires sur l'utilisation des catalyseurs dans l'industrie néerlandaise des COGV.

Souvent, des obstacles pratiques empêchent d'aboutir au rendement qui pourrait être théoriquement atteint d'après la cinétique de réaction ou la stœchiométrie. Les facteurs suivants doivent par conséquent être pris en compte pour fixer le rendement optimal :

- la consommation d'énergie peut augmenter au fur et à mesure que l'on s'approche du rendement maximum, ce qui présente des coûts et des émissions de combustion associés
- les facteurs de sécurité peuvent devenir contraignants (par exemple limites d'explosion)
- lors des réactions d'équilibre, les produits secondaires peuvent s'accumuler et devoir être retirés (par exemple par recyclage au sein du procédé).

Cependant, il est possible qu'une réaction ait un rendement de 100 % mais génère quand même des quantités considérables de déchets. C'est pourquoi il est suggéré dans [Anastas & Warner, 1998 n°44]

que l'« utilisation atomique » (le rapport du poids moléculaire du produit recherché par rapport au poids moléculaire de toute la matière générée par la réaction) est une meilleure mesure d'économie de réaction. Les réactions de substitution et d'élimination ne sont pas recommandées dans l'optique de l'utilisation atomique car elles génèrent des quantités stoechiométriques de sous-produits et de déchets non désirés. Au contraire, les réactions d'addition sont à l'origine d'une utilisation atomique élevée de car elles incorporent toutes les substances de départ dans le produit final.

La biotechnologie permet de produire des produits chimiques grâce aux pouvoirs de synthèse de microorganismes ou grâce à l'utilisation de leurs enzymes purifiées comme biocatalyseurs. Ceci permet d'éviter l'utilisation de catalyseurs toxiques et de conditions extrêmes de procédé. Cependant, ceci peut être à l'origine d'autres flux de déchets. A l'heure actuelle, l'expérience dont on dispose en matière de biotechnologie est principalement limitée aux produits de chimie fine, mais ses applications dans le secteur des COGV devraient augmenter.

Changements d'équipements, d'agencement ou de canalisations : Ces changements ont pour objectif ultime d'avoir des procédés en circuit fermé, sans point de rejet vers l'environnement : cependant, cet objectif est rarement faisable et le but est donc de minimiser le nombre des émissions. Les exploitants doivent tendre à réduire les insuffisances liées aux équipements en utilisant des techniques comme l'installation de meilleurs joints sur les pompes pour prévenir les fuites (entrée et sortie) et de lignes de récupération de vapeur permettant de renvoyer les COV vers le procédé.

Automatisation supplémentaire : Il est conseillé d'utiliser des systèmes supplémentaires de surveillance et d'alarme : ils permettent en effet d'améliorer les données disponibles sur les variables du procédé et donc d'améliorer la maîtrise du procédé. L'automatisation croissante de la maîtrise du procédé réduit la probabilité d'erreurs d'origine humaine. Cependant, l'automatisation ne doit pas se faire au détriment de la compréhension de la maîtrise du procédé par l'opérateur.

Optimisation du procédé De nombreux changements spécifiques au procédé peuvent être appliqués aux variables du procédé (débit, pression, température, temps de séjour) pour optimiser la production et minimiser les déchets.

5.2.1.4 Bonnes pratiques de fabrication

Les bonnes pratiques de fabrication sont des techniques mettant en œuvre la gestion, l'organisation, ou le personnel, et qui peuvent être utilisées pour minimiser les déchets (par exemple grâce à des changements dans la gestion). Ces bonnes pratiques peuvent généralement être mis en œuvre très rapidement, sans dépenses élevées, et permettent des économies par efficacité avec un retour sur investissement élevé.

Pratiques de management. Les systèmes de management sont décrits dans la Section 5.1 : ils peuvent comprendre la formation des employés, des systèmes de suggestion permettant d'encourager la minimisation des déchets, ainsi qu'une présentation claire de ce que sont les bonnes pratiques actuelles aux employés. Même si l'ordonnancement de la production est un point-clé pour les procédés discontinus, il est également important afin de réduire le besoin d'ouverture des cuves ou leur nettoyage.

Manipulation des substances : Souvent, les déchets de procédé ne sont que des produits finaux endommagés, des résidus de déversement ou des matières premières périmées/ hors spécification. On peut donc parvenir à réduire la formation de déchets de façon significative grâce à une maîtrise des stocks (par exemple en réduisant la taille du stock, en augmentant le turnover, et en consolidant l'utilisation du produit chimique) et à un contrôle des matières (en réduisant les pertes de matières premières et de produit, et en prévenant l'endommagement des produits au cours de la manipulation/du stockage).

Tri des déchets : Les flux de déchets doivent être séparés afin de réduire le volume des déchets mélangés et ainsi faciliter leur réutilisation et leur traitement.

Comptabilité analytique d'exploitation : La totalité des coûts liés au traitement et à l'élimination des déchets doit être allouée aux activités du procédé afin que chaque unité de production soit consciente des conséquences économiques de la génération de déchets.

Prévention des déversements et fuites : Des modifications de précaution doivent être apportées afin de réduire les déversements et les fuites et garantir que ces derniers seront traités rapidement dans le cas où ils se produiraient. Les techniques suivantes peuvent être appliquées :

- * identifier toutes les substances dangereuses utilisées ou produites lors du procédé

- * identifier toutes les sources potentielles/ les hypothèses de déversement ou de fuite
- * évaluer les risques découlant des déversements et des fuites
- * revoir les incidents passés et les remèdes appliqués
- * mettre en place des installations (par exemple installation de confinement, alarmes de niveau haut) et des systèmes de gestion (par exemple, inspection et entretien) pour réduire les risques
- * établir des procédures de réaction aux incidents
- * disposer d'équipements de nettoyage appropriés (par exemple adsorbants permettant d'éponger les déversements en cas de petites fuites ou après les travaux d'entretien)
- * établir des procédures de rapport d'incident (à la fois interne et externe)
- * établir des systèmes permettant d'enquêter dans les plus brefs délais sur les incidents (et les incidents évités de justesse) afin d'identifier les causes de préconiser des actions correctives
- * s'assurer que les actions correctives convenues sont rapidement mises en oeuvre
- * disséminer les leçons tirées au cours des incidents de façon appropriée, au sein du procédé, du site, de l'entreprise, du secteur industriel pour favoriser une prévention future.

5.2.2 Recyclage

Lorsqu'il est impossible de prévenir la formation de déchets par des techniques de réduction à la source, il convient de procéder à des recherches sur les possibilités de recyclage de tous les déchets, produits ne répondant aux spécifications et co-produits.

Utilisation et réutilisation : Il est possible de renvoyer les déchets vers le procédé les ayant produit pour qu'ils se substituent au produit d'alimentation. Les déchets peuvent également être réutilisés dans un autre procédé, par exemple en utilisant les services d'échange de déchets qui existent dans de nombreux pays. Le potentiel de réutilisation d'un déchet sera déterminé par ses effets sur le procédé, sa valeur économique, et sa source (disponibilité et uniformité de la composition).

Récupération : Plutôt que d'être directement réutilisés, les déchets peuvent être traités pour recouvrer leur valeur par récupération de la ressource. La récupération dépend de la capacité à séparer la substance recherchée du flux de déchets. La récupération par incinération ou absorption du chlore contenu dans les COV chlorés, et l'épuration de solvant par distillation sont des exemples de récupération. La valeur énergétique des COV peut également être récupérée en les utilisant comme combustibles.

5.2.3 Initiatives de minimisation des déchets

La plupart des procédés de production existants fonctionnent depuis de nombreuses années et n'ont peut-être pas bénéficié d'un examen environnemental poussé au cours de leur conception. Cependant, les procédés existants peuvent parvenir à réduire considérablement leurs émissions en mettant en place des exercices de minimisation des déchets permettant d'évaluer leurs performances en matière d'environnement et de mettre en œuvre des techniques de réduction des émissions et d'amélioration de l'efficacité. La procédure d'évaluation de la gestion des déchets (Waste Management Assessment Procedure ou WMAP) des États-Unis propose une structure systématique des exercices de minimisation des déchets [Kent, 1992 n°36] et est résumée ci-dessous.

Planification et organisation. Des exercices de minimisation des déchets doivent être organisés régulièrement tout au long de la vie de l'installation, et tout particulièrement lors de modifications de l'unité. Les procédés de production ayant fait l'objet d'un examen environnemental détaillé au cours de leur conception doivent également être soumis à des exercices de minimisation des déchets, ce qui leur permettra de bénéficier des avancées dans le domaine des technologies disponibles, de la législation environnementale ainsi que des connaissances dans le domaine de l'environnement (par exemple données sur la toxicité). Les exercices de minimisation des déchets ne sont fructueux que si la direction fait preuve d'un engagement fort permettant de fournir le dynamisme et le contrôle nécessaires. La minimisation des déchets doit être régulièrement évaluée selon un programme défini et des objectifs doivent être fixés pour permettre d'apprécier les résultats. L'équipe de projet doit être composée d'éléments formant un équilibre entre expérience en matière d'exploitation et connaissance technique. La participation active du personnel d'exploitation permet une appropriation de l'exercice car des exercices de minimisation des déchets réussis encouragent souvent une réussite future.

Collecte de données. Pour identifier les principales émissions, il convient de collecter des données sur la consommation (de matières premières et d'énergie), sur la réutilisation (de substances, produits et énergies) et les émissions faites dans l'environnement. Pour tous ces paramètres, il est utile de disposer d'informations sur le lieu, la quantité, la qualité et le coût. Les données doivent refléter de façon

appropriée les modes d'exploitation, les tendances sur le long terme, et les cadences de production. Les bilans massiques peuvent être utiles pour identifier l'origine et le devenir des déchets.

Constitution d'options. Une fois que l'on dispose d'une compréhension détaillée du procédé et de la formation des déchets, il est possible d'identifier les différentes options de minimisation. Cette démarche peut comprendre de penser les procédés de façon analytique, un "brainstorming" créatif, des inspections d'unité de production et une comparaison avec des installations similaires pour déterminer les options déjà appliquées. Cette étape peut être soumise à une clause de confidentialité commerciale, de sorte que les options étudiées ne sont pas forcément divulguées en dehors de l'entreprise.

Analyse de faisabilité. L'équipe doit ensuite déterminer quelles options sont techniquement et économiquement applicables, et acceptables du point de vue de l'exploitation. Les considérations techniques comprennent le choix de la logistiquelle à l'adoption de la modification, son effet sur la qualité du produit ainsi que tous les impacts environnementaux secondaires. L'évaluation économique est menée en utilisant les outils de mesure standard comme le délai de retour sur investissement ou les mouvements de trésorerie, et prend en compte et le coût du capital et les frais d'exploitation. Les options doivent être classées selon leur rentabilité afin de garantir que les ressources sont ciblées sur les sources des émissions qui sont les plus faciles à prévenir et les plus importantes.

Mise en oeuvre. Les options choisies doivent être justifiées puis financées. L'installation d'un nouvel équipement et l'application de nouvelles procédures peuvent exiger un engagement fort de la direction pour vaincre toute résistance au changement. L'efficacité des modifications terminées est évaluée par rapport aux résultats environnementaux et économiques prévus. Cependant, les options offrant des avantages indiscutables doivent être mises en place immédiatement pour que leur succès soit tangible et puisse maintenir le dynamisme de l'initiative. Cette étape peut être soumise à une clause de confidentialité commerciale, de sorte que les plans d'application ne sont pas forcément divulgués en dehors de l'entreprise.

Initiatives futures. La minimisation des déchets est un concept d'amélioration continue et ne doit pas être considérée comme un exercice unique et exceptionnel. Il convient de mettre en place un programme dédié aux initiatives futures et à tout sujet méritant d'être étudié. Les initiatives sont en général menées une fois par an ou à chaque fois que des changements significatifs ont été apportés au procédé, au produit ou aux matières premières. Les initiatives peuvent également être mises en place lorsque de nouvelles techniques sont disponibles et à chaque fois que des incidents environnementaux majeurs se produisent.

Le [UK IChemE, 1992 n°40] indique qu'un certain nombre d'obstacles se présentent lors de la minimisation des déchets et que les législateurs doivent les connaître afin de pouvoir identifier des solutions spécifiques à chaque installation. Les types d'obstacles rencontrés sont les suivants :

- * économiques (par exemple longs délais de retour sur investissement, déficit de capital, comptabilité imprécise des coûts de traitement et d'élimination des déchets)
- * techniques (par exemple manque d'information sur les techniques, préoccupation concernant l'impact sur la qualité du produit)
- * réglementaires (changements de licences d'exploitation, nécessité de mener des études environnementales)
- * culturels (manque d'engagement de la direction supérieure, opérateurs résistants au changement)

5.2.4 Exemples de mesures intégrées au procédé

Pour présenter quelques-unes des approches décrites ci-dessus, le Tableau 5.3 fournit des exemples pratiques de techniques pouvant être appliquées au sein d'unités de production de COGV existantes ou nouvelles. Le tableau n'est pas exhaustif mais il liste les problèmes éventuels et les solutions possibles pour un certain nombre d'aspects pertinents. Même si le tableau présente surtout des mesures intégrées au procédé, il comprend également des solutions visant à "repenser et revoir la conception" et des solutions "en bout de chaîne".

Problème potentiel	Approche possible
Exploitation et conception du procédé	
De nombreuses étapes du procédé engendrent des déchets et offrent des possibilités d'erreurs.	* Faire simple. Vérifier que toutes les étapes d'exploitation sont absolument nécessaires.
Les substances non réactives (par exemple solvants, adsorbants) créent des déchets. Chaque produit chimique (y compris l'eau) employé dans le procédé introduit une source supplémentaire de déchets potentiels et la composition des déchets générés tend à devenir plus complexe.	* Evaluer les opérations et technologies unitaires ne nécessitant pas l'addition de solvants ou d'autres produits chimiques non réactifs.
Une conversion élevée avec de faibles rendements génère des déchets	* Les opérations de recyclage améliorent généralement l'utilisation des matières premières et des produits chimiques, augmentant ainsi le rendement des produits recherchés tout en réduisant la génération de déchets. Par exemple, le fait de réduire le taux de conversion par cycle de réaction (en réduisant la consommation de catalyseurs, la température ou le temps de séjour) peut engendrer une sélectivité supérieure des produits recherchés. L'effet final sur le recyclage des réactifs non usés est l'augmentation du rendement du produit, la réduction des quantités de catalyseurs utilisés et des sous-produits non recherchés.
Les systèmes de traitement non régénératifs augmentent la quantité de déchets (par comparaison avec les systèmes régénératifs).	* Les lits fixes régénératifs et les dessiccants (par exemple oxyde d'aluminium, silice, charbon actif, tamis moléculaires) génèrent moins de déchets solides et liquides que les unités non régénératives (par exemple chlorure de calcium, terre activée). Cependant, l'activation et la régénération des lits peuvent être à l'origine de polluants importants.
Ne pas faire d'efforts dans le domaine de la Recherche et du Développement pour trouver des possibilités alternatives de réaction peut avoir pour conséquence de passer à côté d'opportunités telles que la réduction des déchets ou l'élimination d'un constituant dangereux.	* Pendant la conception du procédé et les études de laboratoire, le secteur R&D doit étudier en profondeur les options alternatives de chimie du procédé ayant un effet sur la prévention de la pollution.
Catalyseurs	
Formation de sous-produits, conversion incomplète et rendement imparfait	* Utiliser un catalyseur plus sélectif qui réduira le rendement des sous-produits non recherchés. * Améliorer le mélange/ contact dans le réacteur pour augmenter l'efficacité du catalyseur * Accroître l'activité du catalyseur en augmentant la concentration des composants actifs et/ou la surface active. * Développer une compréhension approfondie de la réaction afin de pouvoir optimiser le procédé. Inclure la consommation du catalyseur et le rendement des sous-produits.
La présence de métaux lourds dans les catalyseurs peut engendrer une contamination des eaux usées, des gaz résiduels, des déchets et des (sous-) produits	* Utiliser des catalyseurs composés de métaux nobles et de métaux non toxiques. Les récupérateurs sur site et hors site recyclent généralement les catalyseurs contenant des métaux nobles. * Utiliser un catalyseur ou un support plus résistant en cas de catalyseurs hétérogènes
L'utilisation d'un catalyseur homogène peut créer un entraînement vers des sous-produits, des eaux usées, des gaz résiduels ou des déchets	* Utiliser un catalyseur hétérogène
L'activation ou la régénération du catalyseur génère des émissions ou des effluents	* Choisir une activation ou une régénération de catalyseur hors site * Utiliser une protection environnementale adaptée en cas d'activation ou de régénération du catalyseur sur site
Les catalyseurs pyrophoriques doivent être maintenus humides, ce qui engendre une contamination des liquides par les métaux	* Utiliser des catalyseurs non-pyrophoriques * Minimiser les quantités d'eau requises pour manipuler et stocker en sécurité
Courte durée de vie du catalyseur	* Utiliser un catalyseur moins sensible * Eviter les conditions favorisant une désactivation thermique ou chimique * En accroissant la durée de vie du catalyseur, on réduit les émissions associées à la manipulation et à la régénération du catalyseur.
Produits intermédiaires	
Les produits intermédiaires peuvent contenir des constituants toxiques ou présenter des caractéristiques nocives pour l'environnement, qu'ils soient utilisés	* Modifier le procédé pour réduire la quantité ou changer la composition des intermédiaires * Utiliser la conception des équipements et la maîtrise du procédé pour réduire les émissions

dans des conditions normales ou lors de perturbations	
Température du procédé	
Les températures élevées à l'intérieur des tuyaux d'échange provoquent le craquage thermique/ la décomposition de nombreux produits chimiques. Ces sous-produits à faible poids moléculaire sont sources de « fractions légères » et de pertes par fuites. Les températures locales élevées donnent lieu à la polymérisation des monomères réactifs, engendrant la formation de « produits lourds » et de « goudrons ». Ces substances peuvent encrasser les échangeurs de chaleur ou obturer les réacteurs à lit fixe, ce qui engendre un nettoyage coûteux du matériel et des arrêts de la production.	<ul style="list-style-type: none"> * Choisir des températures d'exploitation égales ou proches de la température ambiante, autant que faire se peut * Améliorer le mélange pour éviter les "points chauds" * Utiliser de la vapeur à pression plus faible permettant des températures plus basses * Utiliser des échangeurs intermédiaires pour éviter le contact avec les tuyaux et les parois du four * Utiliser une chaleur graduelle pour minimiser la dégradation du produit et les réactions parallèles non recherchées. * Utiliser de la vapeur à haute pression surchauffée plutôt que le four du procédé * Eviter toute condition qui favoriserait l'encrassement des échangeurs * Utiliser les techniques de nettoyage des tuyaux sur machine en marche pour augmenter le transfert de chaleur * utiliser des échangeurs thermiques à surface raclée en cas de fluides visqueux * Utiliser un rebouilleur à film tombant, un rebouilleur à circulation par pompage ou des tuyaux à haut débit.
Des températures d'exploitation élevées impliquent un besoin en alimentation énergétique. L'énergie provient généralement des unités de combustion qui génèrent des émissions	<ul style="list-style-type: none"> * Etudier les possibilités d'intégration de chaleur (par exemple chaleur des déchets ou flux chauds des procédés pour préchauffer les matières et réduire l'importance de la combustion requise) * Utiliser un thermo-compresseur pour augmenter la vapeur d'eau basse pression afin d'éviter l'utilisation de fours ou de chaudières supplémentaires * Refroidir les matériaux avant de les stocker
L'hydrosolubilité de la plupart des produits chimiques augmente avec la température	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser des températures inférieures (traitement sous vide)
Pression du procédé	
Pertes par fuites sur les équipements	<ul style="list-style-type: none"> * Réduire la pression d'exploitation Les équipements fonctionnant grâce au vide n'engendrent pas de pertes fugaces ; cependant, les fuites au sein du procédé doivent être maîtrisées lors du dégazage du système. * Réduire les pertes par fuite grâce à des mesures de maîtrise
La solubilité gazeuse augmente avec la pression	<ul style="list-style-type: none"> * Déterminer si les gaz peuvent être récupérés, compressés et réutilisés ou s'ils doivent être contrôlés
Pression de vapeur	
Les pressions de vapeur élevées augmentent les pertes par fuite lors du stockage et de la manipulation.	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser des composés ayant une pression de vapeur plus faible
Les matériaux à forte pression de vapeur dotés de faibles seuils de perception de l'odeur peuvent poser des problèmes.	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser des substances à pression de vapeur inférieure et dotées de seuils de perception de l'odeur plus élevés.
Environnement corrosif	
Les produits de corrosion entraînent une contamination des substances. Les déversements, fuites et coûts d'entretien croissants entraînent des pannes matérielles	<ul style="list-style-type: none"> * Eviter la corrosion des matières entrant en contact avec les équipements. * Neutraliser la corrosion des matières entrant en contact avec les équipements. Ceci peut générer des déchets. * Améliorer la métallurgie et utiliser des équipements dotés de garniture de protection ou d'enrobage * Utiliser des inhibiteurs de corrosion Ceci peut générer des déchets.
Exploitation continue contre exploitation discontinue	
Manques d'efficacité du procédé et augmentation des émissions des procédés discontinus	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser si possible un procédé continu * Séquencer l'adjonction de réactants et des réactifs pour optimiser les rendements et réduire les émissions
Perte gazeuse d'évent durant le remplissage en mode discontinu	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser des lignes d'équilibrage d'évent dans le réacteur et pour le stockage * Récupérer les vapeurs (par exemple grâce à un condensateur ou un adsorbeur)

Le nettoyage/ la purge des équipements du procédé entre deux lots de production génère des déchets	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser des matières à basse viscosité. Minimiser la rugosité des équipements. * Optimiser la séquence de fabrication du produit pour réduire la fréquence des opérations de nettoyage et la contamination croisée des lots de production suivants.
Pureté des matières premières	
Les impuretés peuvent produire des sous-produits non recherchés et des déchets. Des impuretés toxiques, même à l'état de traces, peuvent rendre un déchet dangereux.	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser des matières premières plus pures. * Purifier les matières avant utilisation et réutilisation, si possible * Utiliser des inhibiteurs pour prévenir les réactions parallèles. Noter que les inhibiteurs peuvent eux-mêmes avoir un impact sur l'environnement.
Des impuretés en excès peuvent obliger à un traitement et à du matériel supplémentaire pour répondre aux caractéristiques du produit, ce qui augmente les coûts et le risque de pertes par fuite, de fuite et de déversements.	* Atteindre un équilibre entre la pureté de la charge d'alimentation, les étapes de traitement, la qualité du produit et la génération de déchets
Spécifier une pureté supérieure à celle que nécessitent le procédé et les étapes suivantes augmente les coûts et peut générer davantage de déchets par le fournisseur	* Spécifier une pureté qui ne soit pas supérieure à celle que le procédé nécessite
Les impuretés/ matières inertes dans l'air utilisé comme matière première peuvent augmenter les purges inertes	* Utiliser de l'oxygène pur
Les impuretés peuvent contaminer prématurément le catalyseur, engendrant davantage de déchets du fait de la perte de rendement et du remplacement plus fréquent du catalyseur.	* Installer des lits de garde pour protéger le catalyseur.
Hydrosolubilité	
Les matières toxiques ou non biodégradables qui sont hydrosolubles peuvent affecter le fonctionnement, le rendement et le coût du traitement des eaux usées.	* Utiliser des matières moins toxiques ou qui soient biodégradables.
La solubilité de l'hydrocarbure dans l'eau influe sur l'eau du procédé utilisée lors du lavage ou de la séparation de phase hydrocarbure/ eau. Influence sur le bon traitement des eaux usées.	<ul style="list-style-type: none"> * Examiner les techniques de séparation alternatives (coalesceurs, membranes, distillation, etc.) * Déterminer les conditions optimales du procédé pour la séparation de phase. * Réduire l'utilisation d'eau. * Réutiliser les eaux de lavage. * Evaluer le besoin de traitement séparé pour le flux isolé d'eaux usées (avant toute autre traitement supplémentaire des eaux usées).
Toxicité	
Les émissions en conditions normales et anormales affectent la santé et la sécurité de la communauté voisine et des travailleurs.	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser des matières moins toxiques * Réduire l'exposition grâce à la conception des équipements et à la maîtrise du procédé. * Utiliser des systèmes passifs pour le confinement d'urgence des dégagements toxiques.
Les montées brusques ou les élévations momentanées à des niveaux élevés de composants toxiques peuvent dérégler ou échapper aux systèmes de traitement des eaux usées, ce qui peut réduire l'efficacité du traitement et/ou engendrer des dégagements toxiques dans l'environnement.	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser des matières moins toxiques * Réduire les déversements, fuites et conditions d'emballage par la maîtrise du procédé. * Mettre en place un prétraitement de l'unité pour éviter les produits toxiques dans l'unité de traitement biologique des eaux usées. * Installer une capacité tampon pour réguler débit et concentration
Manipulation et stockage	
Des stocks importants peuvent causer des déversements, des problèmes de sécurité associés et engendrer la péremption des matières.	* Réduire les stocks grâce à des livraisons en juste-à-temps

Les cuves de petites tailles augmentent la fréquence de manipulation, ce qui a pour effet d'augmenter les changements de dégagements de matière et les résidus de déchets provenant des conteneurs de transport	<ul style="list-style-type: none"> * Préférer l'approvisionnement en vrac et le transport par pipeline. * Conditionner le produit dans les mêmes conteneurs que ceux dans lesquels la matière première a été fournie. * Utiliser des conteneurs ou des bidons consignés
Quantité et qualité des déchets	
Les caractéristiques et les sources de déchets sont inconnues	<ul style="list-style-type: none"> * •Consigner les sources, les quantités et la qualité des flux de déchets avant de procéder à une évaluation de la prévention de la pollution
Des déchets sont générés par le cœur du procédé.	<ul style="list-style-type: none"> * •Déterminer quels changements dans les conditions du procédé pourraient réduire la génération de déchets ou leur toxicité. * Déterminer si les déchets peuvent être recyclés dans le procédé.
Il existe des composés dangereux ou toxiques dans les flux de déchets.	<ul style="list-style-type: none"> * Déterminer quelles conditions du procédé, quelles voies ou quels réactifs (par exemple solvants, catalyseurs) peuvent être remplacés ou changés pour réduire ou éliminer les composés dangereux ou toxiques.
On ne connaît pas ou ne comprend pas la destinée environnementale et les propriétés des déchets.	<ul style="list-style-type: none"> * Évaluer les caractéristiques en utilisant les propriétés suivantes : corrosivité, inflammabilité, réactivité, contenu énergétique, biodégradabilité, toxicité dans l'eau et bioaccumulation potentielle des déchets et de leurs produits de dégradation, et s'il s'agit d'un solide, d'un liquide ou de gaz.
Capacité de traitement et de gestion des déchets dangereux ou toxiques inconnue ou limitée.	<ul style="list-style-type: none"> * Examiner et évaluer l'ensemble des possibilités (sur site et hors site) de recyclage, de réutilisation, de traitement et d'élimination. * Déterminer la disponibilité des installations pour le traitement ou la gestion des déchets générés.
Équipement (compresseurs, souffleries, ventilateurs)	
Fuites au niveau des joints d'arbre, des joints à presse-étoupe et des flux d'événements	<ul style="list-style-type: none"> * Programme d'entretien préventif * Conception étanche sans joint (diaphragme, hermétique ou magnétique) * Conception visant à obtenir de faibles émissions (lignes internes d'équilibrage, entrée double, éjecteurs de bague) * Joints d'arbre (anneaux de carbone, joints mécaniques doubles, joints tampons) * Joint double avec fluide barrière évacué vers un dispositif de confinement
Protection, sols et puisards en béton	
Fuites sur les sols et dans les eaux souterraines	<ul style="list-style-type: none"> * Éviter les purges, les transferts et les prises d'échantillon non nécessaires * Utiliser des gouttières de récupération si nécessaire * Systèmes de coupure d'eau * Plans métalliques emboîtants * Étanchéisation par époxy ou autre matière imperméable
Contrôles	
La mise en marche et l'arrêt génèrent des déchets et des dégagements	<ul style="list-style-type: none"> * Préférer les procédés continus * Optimiser le temps de marche * Optimiser la fréquence d'inspection nécessitant la mise à l'arrêt * Identifier les instruments et équipements critiques du point de vue de l'environnement et de la sécurité * Améliorer les contrôles en marche * Utiliser les mises en marche et à l'arrêt automatiques * Analyse des vibrations en marche * Utiliser des systèmes de « consensus » (par exemple la mise à l'arrêt requiert 2 réponses positives sur 3).
Distillation	
Il reste des impuretés dans le flux du procédé	<ul style="list-style-type: none"> * Modifier les conditions d'exploitation de la colonne (par exemple taux de reflux, plateau d'alimentation, température, pression) * Nettoyer la colonne pour réduire le risque d'encrassement * Isoler pour éviter les pertes de chaleur * Préchauffer la charge d'alimentation de la colonne * Augmenter la taille de la ligne de vapeur pour limiter la chute de pression * Changer les parties internes de la colonne
De grandes quantités d'eau contaminée se condensent à partir du stripping vapeur	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser des rebouilleurs ou des agents de stripping à gaz inerte * Utiliser une vapeur de température supérieure

Eaux de pluies et eaux provenant d'incidents/catastrophes naturelles	
Eau de pluie contaminée	<ul style="list-style-type: none"> * Isoler les eaux de pluie de l'égout servant aux eaux du procédé. * Installer un toit au-dessus des installations du procédé. * Surveiller les écoulements d'eaux de pluie. * Il peut être bon de couvrir certaines zones de stockage, les contraintes de sécurité étant à prendre en compte.
Contamination des eaux des installations automatiques d'extinction d'incendie (sprinklers par exemple)	<ul style="list-style-type: none"> * Etanchéifier le sol. * Drainer vers un bassin tampon. * Acheminer vers l'unité de traitement des eaux usées.
Rinçage et nettoyage	
Fuites et émissions au cours du nettoyage	<ul style="list-style-type: none"> * Concevoir des équipements facilitant le nettoyage. * Conception favorisant un rinçage minimum. * Conception favorisant une formation minimum de boues. * Créer une enceinte de vapeur. * Drainer vers le système d'eaux du procédé ou vers une cuvette de rétention. * Utiliser des gouttières de récupération lors des travaux d'entretien * Réutiliser les eaux de nettoyage.
Echangeurs de chaleur	
Augmentation de la quantité de déchets due à des températures localement élevées	<ul style="list-style-type: none"> * Choisir des températures d'exploitation égales à ou proches de la température ambiante, autant que faire se peut. * Utiliser des échangeurs intermédiaires pour éviter le contact avec les tuyaux et les parois du four. * Utiliser une chaleur graduelle pour minimiser la dégradation du produit et les réactions parallèles non recherchées (par exemple premier chauffage des déchets, puis vapeur basse pression, puis vapeur haute pression). * Utiliser des échangeurs thermiques à surface raclée en cas de fluides visqueux. * Utiliser un rebouilleur à film tombant, un rebouilleur à circulation par pompage ou des tuyaux à haut débit. * Surveiller l'encrassement de l'échangeur afin de pouvoir corriger les conditions de procédé favorisant l'encrassement ; éviter ensuite toute condition qui favoriserait un encrassement rapide des échangeurs. * Utiliser les techniques de nettoyage des tuyaux sur machine en marche pour maintenir la surface des tuyaux propre.
Substances contaminées du fait des fuites situées au niveau des plaques tubulaires des tuyaux	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser des tuyaux soudés ou des plaques tubulaires doubles à purge inerte * Employer le milieu le moins critique en légère surpression. * Monter verticalement. * Le chauffage à la vapeur peut réduire la décomposition et l'encrassement (mais peut être moins efficace que le chauffage direct).
Emissions des fours	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser la vapeur haute pression ou surchauffée plutôt que les fours
Tuyauterie	
Fuites sur les sols et dans les eaux souterraines, pertes par fuite	<ul style="list-style-type: none"> * Agencer les équipements de façon à minimiser la longueur des tuyaux. * Éliminer les tuyaux souterrains ou les doter de protection cathodique. * Fixations soudées. * Réduire le nombre de brides et de soupapes. * N'utiliser que des tuyaux entièrement soudés. * Utiliser des joints spiralés. * Utiliser des bouchons et des soupapes doubles pour les lignes à bout ouvert. * Changer la métallurgie * Utiliser des tuyaux à revêtement * Surveiller la corrosion et l'érosion * Appliquer de la peinture ou laque anti-corrosion

Dégagements lors du nettoyage ou de la purge des lignes	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser des « racleurs » pour le nettoyage. * Installer un plan incliné pour l'écoulement vers un point de drainage bas. * Utiliser des traceurs électriques et installer une bonne isolation pour éviter le gel et réduire la viscosité (et ainsi réduire le besoin énergétique et les pertes dues au drainage du produit). * Installer des lignes d'équilibrage. * Evacuer vers une cuve de stockage ou vers une installation de traitement. * Concevoir le réseau de tuyauterie afin d'éviter les bras morts. * Programme d'inspection du drainage et de nettoyage fréquent
Equipement (pompes)	
Pertes dues aux fuites au niveau des joints de l'arbre	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser les transferts de pression pour remplacer la pompe * Joint mécanique plutôt que garniture d'étanchéité * Joint mécanique double avec fluide barrière évacué vers un dispositif de confinement * Pompe étanche, sans joint (électropompe à stator chemisé et à entraînement magnétique). * Utiliser une pompe verticale * Pratique de l'installation des joints. * Surveiller les fuites.
Résidus liquides au cours de l'entretien de la pompe	<ul style="list-style-type: none"> * Drainage vers point bas sur le corps de pompe * Évacuation vers l'égout du procédé pour traitement. * Augmenter la durée de fonctionnement de la pompe en choisissant des joints d'étanchéité adaptés et de bonne qualité, un bon alignement, une tension réduite dans la tuyauterie, en maintenant une lubrification des joints
Injection de fluide de joint dans le flux du procédé	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser des joints mécaniques doubles avec fluide barrière si possible.
Réacteurs	
Conversion faible due à un mélange inadapté	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser un mélange statique * Ajouter des chicanes * Changer les pales * Ajouter des ingrédients selon une séquence optimale * Augmenter la puissance moteur (chevaux) * Ajouter un distributeur * Laisser un espace de vide suffisant dans le réacteur pour activer l'effet vortex
Formation de déchets sous forme de sous-produits	<ul style="list-style-type: none"> * Installer un réacteur distinct pour convertir les flux de recyclage en produits utilisables * Optimiser les conditions de la réaction (par exemple température, pression)
Soupape de décharge	
Fuites	<ul style="list-style-type: none"> * Installer un disque de rupture en amont * Surveiller les fuites.
Pertes par fuites	<ul style="list-style-type: none"> * Décharger vers une installation de confinement ou de récupération * Surveiller les pertes par fuites (en particulier après la décharge de la soupape) * Surveiller pour une maîtrise efficace
Décharge dans l'atmosphère due à une surpression	<ul style="list-style-type: none"> * Décharger vers une installation de confinement ou de récupération * Décharge thermique vers les réservoirs * Eviter de décharger vers les zones proches des toits pour éviter de contaminer les eaux de pluie
Décharge fréquente	<ul style="list-style-type: none"> * Utiliser des soupapes de décharge pilotées * Augmenter la marge entre la pression calculée et la pression d'exploitation * Réduire la pression d'exploitation * Examiner la performance du système

Echantillonnage	
Formation de déchets due aux échantillonnages (prélevés sur les déchets, les conteneurs, les fuites, les émissions fugaces)	<ul style="list-style-type: none"> * Réduire le nombre et la taille des échantillons nécessaires * Prélever les échantillons à la plus basse température possible * Refroidir avant le prélèvement * Utiliser des analyseurs directs (pour analyse in situ, en marche) * Système de renvoi vers le procédé * Boucle fermée * Drainer vers une partie de procédé aqueuse ou vers une cuvette de rétention
Systèmes de vide	
Décharges de déchets provenant des éjections	<ul style="list-style-type: none"> * Remplacer par une pompe à vide mécanique * Considérer la possibilité d'utiliser des flux de procédé pour propulser les jets * Surveiller les fuites d'air * Recycler les condensats dans le procédé
Soupapes	
Pertes dues aux fuites	<ul style="list-style-type: none"> * Joints à soufflets * Réduire leur nombre si possible * Kits d'étanchéité spéciaux * Suivi strict des procédures d'étanchéité
Events	
Décharge dans l'environnement	<ul style="list-style-type: none"> * Décharger vers une installation de confinement ou de récupération * Surveiller la performance

Tableau 5.3 : Exemples pratiques de mesures intégrées au procédé au sein d'installation COGV nouvelles ou existantes.

Préparé par [InfoMil, 2000 n°83], basé sur des informations fournies par [USEPA, 1995 n°12]

5.3 Maîtrise des polluants atmosphériques

Après avoir étudié globalement les techniques préventives exposées ci-dessus, il convient d'examiner les techniques de maîtrise des polluants atmosphériques.

Le traitement des émissions atmosphériques se fait normalement sur site et généralement au point de formation. Le transport des flux de gaz résiduels contaminés n'est généralement pas réalisable sur de longues distances du fait des coûts de transport par tuyauterie et des éventuels problèmes rencontrés au cours du transport (par exemple condensation, corrosion, fuite). Les unités de traitement des gaz résiduels sont conçues spécifiquement pour telle ou telle composition de gaz et ne peuvent pas prendre en charge tous les polluants. L'industrie des COGV a considérablement réduit les émissions au niveau des sources localisées, ce qui rend les pertes d'origine fugace relativement plus importantes.

Les procédés COGV fonctionnent généralement grâce à des équipements de procédé fermés du fait des caractéristiques des réactifs/ des produits (par exemple volatilité élevée, forte toxicité, risque élevé) et des conditions de la réaction (par exemple températures et pressions élevées), ce qui comporte certains avantages dans le domaine de l'environnement [InfoMil, 2000 n°83]. En matière d'émissions atmosphériques, il convient de porter une attention toute particulière aux points suivants : matières premières et composition du combustible, volume requis d'air dans le procédé, présence et besoin de gaz inertes dans le procédé (par exemple N₂ de l'air ambiant), consommation énergétique et conditions de combustion [InfoMil, 2000 n°83].

Il convient d'examiner avec une attention particulière les dégagements de composants dangereux/toxiques et leur impact sur les environs de l'installation. L'industrie des COGV est caractérisée par l'utilisation de produits chimiques toxiques/ dangereux, manipulés et utilisés en grand volume. C'est pourquoi la sécurité extérieure est un point important.

Les émissions provenant des fours de procédé, des chaudières à vapeur et des unités génératrices d'énergie sont directement liées à la consommation énergétique du procédé. Les économies énergétiques entraînent donc une réduction des émissions au sein de ces unités.

Il convient de toujours éviter la dilution de flux de gaz résiduels, à moins que l'application d'une technique ou la protection d'un équipement contre des composants corrosifs ou dotés de température élevée ne l'exige.

La dilution réduit généralement l'efficacité des unités de traitement ainsi que le potentiel de réutilisation du flux de gaz résiduaires.

Les gaz d'échappement provenant des événements sont généralement incolores et ne comportent aucun brouillard visible, aucune gouttelette ni aucun panache. Ceci réduit les nuisances et l'entraînement des polluants dans les vapeurs d'eau de condensation. La température de sortie des gaz peut être élevée au-delà du point de rosée en utilisant la chaleur du procédé des déchets. Ceci peut également faciliter la dispersion des panaches en augmentant la poussée thermique.

Les sections suivantes décrivent les techniques de prévention et de maîtrise des groupes de polluants génériques. Les niveaux de dégagements atteints grâce à ces techniques dépendent beaucoup du procédé en question et des circonstances locales, mais le BREF horizontal traitant des eaux usées et des gaz résiduaires présentent des données génériques sur les résultats de ces techniques. Le tableau 5.4 fournit un résumé des principaux polluants de l'industrie des COGV ainsi que les techniques de maîtrise applicables.

Polluant	Technologies en bout de chaîne	Remarques
COV	<ul style="list-style-type: none"> * Unité de récupération de vapeur * Incinérateur * Filtre à charbon actif 	<ul style="list-style-type: none"> * Récupère les COV (par exemple condensation, filtration par membrane) * Détruit les COV (plusieurs types, par exemple catalytique, auto-thermique) * Retire les COV ; deux types (régénératif, non régénératif)
NO _x	<ul style="list-style-type: none"> * RCS * RNCS 	<ul style="list-style-type: none"> * Sensible à la désactivation du catalyseur * Exige des températures élevées
SO ₂	<ul style="list-style-type: none"> * Épurateur basique * Épurateur chimique. 	<ul style="list-style-type: none"> * Génère des résidus de gypse (si de la chaux vive ou de la pierre de chaux est utilisée) * Génère des déchets
H ₂ S	<ul style="list-style-type: none"> * Incinérateur * Incinérateur + épurateur * Unité Claus * Épurateur chimique 	<ul style="list-style-type: none"> * Uniquement pour réduire l'odeur et la toxicité * Pour enlever l'odeur, la toxicité et les composés soufrés * Récupère le soufre * Récupère le soufre
Particules	<ul style="list-style-type: none"> * Multicyclones * Filtre en tissu * Précipitateur électrostatique * Épurateur à voie humide * Micro-filtration 	<ul style="list-style-type: none"> * Résistant mais de faible efficacité pour les plus petites particules * Efficacité très élevée, sensible aux caractéristiques des poussières * Efficacité élevée, sensible aux mélanges explosifs et aux caractéristiques des poussières * L'efficacité dépend du type et de la pression, génère des eaux résiduaires * Efficacité extrêmement élevée, coûteuse et sensible
Gaz nocifs	<ul style="list-style-type: none"> * Incinérateur * Charbon actif 	<ul style="list-style-type: none"> * Efficacité élevée, occasionnellement traitement des gaz résiduaires nécessaire * Efficacité élevée, peut générer des déchets, peut permettre une récupération

Tableau 5.4 : Exemples de techniques de maîtrise visant à traiter les émissions atmosphériques dans l'industrie des COGV
[InfoMil, 2000 n°83]

5.3.1 Les composés organiques volatiles (COV)

L'efficacité et les coûts de prévention et de maîtrise des COV dépendront des espèces, des concentrations, des débits, et des sources d'émission de ces composés. Les efforts sont généralement ciblés sur les forts débits, les fortes concentrations de COV, les événements de procédé, mais il faut également considérer l'impact cumulé des émissions diffuses à faible concentration.

Il convient, de préférence, selon l'[EC, 1999 n°30] de remplacer les COV toxiques par des substances moins nocives dès que possible, lorsqu'il ceci est techniquement et économiquement réalisable. Lorsque le procédé le permet, il convient également de remplacer les composés volatils par des composés dotés d'une pression de vapeur inférieure. Dans le cas contraire, l'effort initial doit se concentrer sur la minimisation des pertes puis sur la récupération de la valeur calorifique des émissions que l'on ne peut

éviter. Les sections suivantes décrivent quelques techniques de prévention et de maîtrise pouvant être appliquées à ces émissions.

5.3.1.1 Evénements de procédé

Les événements de procédé représentent en général la source principale de formation de COV provenant de procédés COGV. Les COV doivent, autant que possible, être réutilisés au sein du procédé. Le potentiel de récupération dépend de facteurs tels que :

- **Composition.** En termes techniques et économiques, un flux gazeux contenant un COV (ou un mélange simple) sera plus apte à être réutilisé que celui constituant un mélange complexe. De même, les flux à forte concentration (dotés de faibles niveaux de matière inerte) sont plus aptes à être réutilisés.
- **Restrictions de réutilisation** La qualité des COV récupérés doit être suffisamment élevée pour que ceux-ci puissent être réutilisés au sein du procédé, et ne doit pas générer de nouveaux problèmes en matière d'environnement.
- **Valeur des COV** Les COV provenant de matières premières coûteuses seront à même de supporter des coûts de récupération élevés.

La meilleure alternative suivante est la récupération du pouvoir calorifique du carbone via l'utilisation des COV comme combustible. Si ceci n'est pas possible, on peut avoir besoin de recourir à leur abattement. Le choix de la technique d'abattement dépend de facteurs comme la composition du COV (concentration, type et variabilité) et du niveau d'émission cible. Même si ceci peut être coûteux, on peut devoir faire appel à une association ou une sélection de techniques, par exemple [Agence de l'Environnement (E&W), 1988 n°5]:

1. prétraitement permettant d'éliminer l'humidité et les particules, puis
2. concentration d'un flux gazeux dilué, puis
3. élimination par traitement primaire pour réduire les concentrations élevées, puis
4. finition pour parvenir aux seuils d'émission souhaités.

Les descriptions complètes des techniques d'abattements sont disponibles dans le BREF horizontal WWVG et dans d'autres textes comme par exemple : [ETBP, 1996 n°63]. En général, la condensation, l'absorption et l'adsorption sont les techniques qui permettent de piéger et de récupérer les COV, tandis que les techniques d'oxydation conduisent à la destruction des COV. Le choix de la technique la plus adaptée dépendra des circonstances spécifiques au site, mais les techniques à prendre en considération sont les suivantes :

- **Condensation.** Les COV peuvent être condensés à partir d'un flux gazeux en augmentant la pression, ou plus généralement en réduisant la température. La condensation peut en théorie être appliquée à n'importe quel COV, mais la contrainte principale est la réduction de la température, qui est nécessaire pour opérer le changement de phase. Le choix de l'échangeur de chaleur dépend des caractéristiques du flux gazeux, le choix des techniques suivantes peut présenter des avantages : condenseurs réfrigérés (pour éliminer les espèces les plus volatiles), une série de condenseurs (pour éliminer le gel) ou des échangeurs thermiques à surface raclée (pour éviter les blocages). Les systèmes indirects de refroidissement sont privilégiés car ils empêchent la formation d'effluents. La condensation doit être sérieusement envisagée en tant que technique d'abattement de premier ordre car elle permet de récupérer et de réutiliser les COV. Il s'agit d'une technique relativement bon marché et simple qui convient aux concentrations d'entrée élevées.
- **Absorption.** Les COV peuvent être retirés d'un flux gazeux par transfert de masse vers une liqueur d'épuration. Le choix de l'absorbant (par exemple eau, soude, acide) dépend des contaminants mais l'huile minérale est la plus utilisée pour les composés non polaires. La technique est bien établie et extrêmement flexible étant donné le nombre important de variables qui peuvent être manipulées pour optimiser la performance. Elle s'applique aux fortes concentrations de COV et peut mener à une élimination allant jusqu'à 99 %. Le mélange résultant de l'application de cette technique peut être traité (souvent par distillation ou par dégazage) pour permettre le recyclage de l'absorbant et des contaminants. Il convient d'envisager l'utilisation d'un absorbant pouvant être réutilisé directement dans le procédé, ce qui permet d'éviter un traitement.

- **Adsorption.** Les COV sont retirés du flux gazeux par adhésion sur la surface d'un matériau solide. Les adsorbants sont rapidement saturés par les débits à forte concentration et sont donc généralement utilisés comme étape de finition après les condenseurs et les épurateurs. Les adsorbants exigent une régénération périodique pour conserver leur efficacité, et ont une durée de vie limitée au-delà de laquelle ils requièrent d'être réactivés ou éliminés. Le charbon actif est souvent utilisé pour l'adsorption des COV dotés d'un poids moléculaire compris entre 45 et 130 et peuvent atteindre des taux d'élimination allant jusqu'à 99 % [Agence de l'Environnement (E&W), 1998 n°1]. Cependant, le charbon actif est faible pour les composés réactifs (comme les acides organiques, les aldéhydes, les cétones et les monomères) et dans le cas d'un mélange de fractions à points d'ébullitions élevé et bas. Le gel de silice, l'alumine activée et la zéolithe à tamis moléculaire peuvent aussi être utilisées.
- **Oxydation thermique** La dégradation thermique complète des COV mène à la formation de dioxyde de carbone et d'eau. Cette technique peut être associée à des unités de combustion existantes (par exemple chaudières) ou à des systèmes de sécurité comme les torches (décrites de façon plus détaillée dans l'Annexe III : Systèmes de torche). Cependant, on obtient une meilleure maîtrise grâce à des unités dédiées à l'abattement comme les incinérateurs à température élevée, les systèmes d'oxydation thermique sans flamme, et les unités de catalyse à basse température (voir Annexe IV : Incinérateurs, pour obtenir des informations supplémentaires). Etant donné que les techniques d'oxydation impliquent la destruction des COV, elles ne sont utilisées que lorsque toutes les possibilités de récupération et de réutilisation des COV ont été épuisées. Les techniques d'oxydation peuvent être appliquées à un grand nombre de conditions d'alimentation, présentent de bons résultats en matière d'élimination des COV et introduisent une possibilité de récupération énergétique. Cependant, elles peuvent présenter des problèmes liés à la formation de polluants secondaires comme les gaz acides (provenant de COV halogénés) les oxydes d'azote et les dioxines.
- **Bio-oxydation.** La bio-filtration, la bio-épuración et les bioréacteurs sont des techniques relativement récentes qui détruisent les COV par le biais de l'oxydation biologique. L'oxydation biochimique est opérée grâce à des microorganismes aérobies fixés sur un substrat. Ces techniques conviennent aux faibles concentrations de composés organiques et d'odeurs. La dégradation la plus élevée est atteinte avec les composés aliphatiques contenant une molécule d'oxygène et moins de sept atomes de carbone [Agence de l'Environnement (E&W), 1988 n°5].

Le tableau 5.5 fournit une description globale des forces et des faiblesses de plusieurs techniques de maîtrise des COV ; tandis que la figure 5.2 présente l'applicabilité des techniques en terme de concentration et de débit de COV. Le tableau et la figure doivent être considérés comme des outils de sélection initiale des techniques et non comme des documents prescriptifs.

Problème	Techniques de récupération et de réutilisation:			Techniques de destruction		
	Adsorption	Condensation	Absorption	Oxydation thermique	Oxydation catalytique	Biologique
Hydrocarbures	D	E	B - D	A	A.	A - C
Composés organiques halogénés ou sulfonés	D	E	A	B	D	C - E
Composés organiques aminés	D	E	C - D	C	C	B - C
Hydrocarbures condensables ⁽¹⁾	A	A	B - C	A	A	A-C
Composés organiques condensables halogénés ou sulfonés	A	A	A - B	B	D	C - E
Composés organiques aminés condensables	A	A	B	C	C	A - C
Débit continu	A	A	A	A	A	A
Débit discontinu ou variable	A	A	A	D	D	A
Efficacité d'extraction	B	C	A	B	C	A - B
Baisse de pression	C	B	B	A	C	A
Récupération de COV	B	A	B	E	E	E
Légende : A: Excellent B: Bon C: Satisfaisant D: Faible. E: Inacceptable						

1. Les hydrocarbures condensables sont ceux qui condensent à des températures pouvant être atteintes de façon réaliste.

Tableau 5.5 : Résumé des forces et faiblesses des techniques de maîtrise des COV
[Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°6]

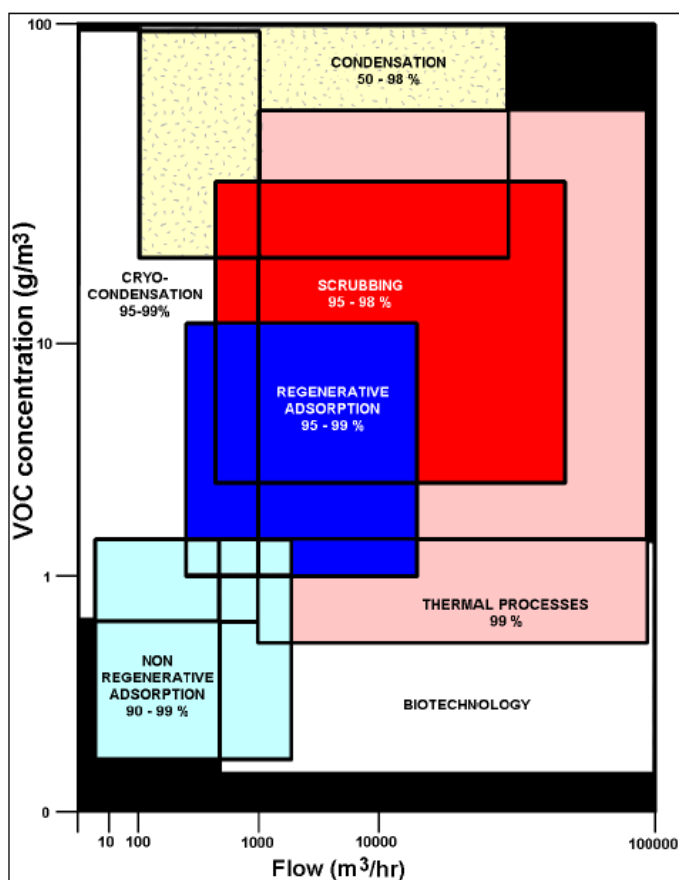


Figure 5.2 : Applicabilité des techniques de réduction aux débits et à la concentration de COV [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°6]

Des estimations ont été élaborées à partir du coût comparatif de la destruction ou de la récupération des COV en évacuations continues (tableau 5.6)

Technique de réduction	Coût d'investissement (en milliers de £)	Coût annualisé (en milliers de £)	Coût par tonne de COV (£/tonne)
Incinérateur sans récupération énergétique	490	456	1170
Incinérateur avec récupération énergétique à 70 %	586	238	610
Incinérateur avec régénération thermique	720	176	450
Incineration catalytique	630	201	510
Adsorption	1450	315 (a)	800 (a)

Remarques (a) : Les COV récupérés ne sont pas ajoutés au crédit. Hypothèse : 2 000 mg/m³ de composés organiques oxygénés dans un flux de 25 000 m³/heure.

Tableau 5.6 : Coût de l'incinération ou de l'adsorption de COV [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°7] [Agence de l'Environnement (E&W), 1998 n°1]

Cependant, ces coûts dépendent beaucoup des facteurs spécifiques à chaque site (comme le schéma d'installation) débit de gaz et de la concentration du COV. Le tableau 5.7 montre comment les coûts d'incinération et d'adsorption augmentent lorsque la charge organique est faible.

Technique de réduction	COV	Débit	Coût annualisé
------------------------	-----	-------	----------------

	(mg/m ³)	(m ³ /heure)	(en milliers de £)
Incinérateur avec récupération énergétique à 70 % - Cas A	2 000	25 000	238
Incinérateur avec récupération énergétique à 70 % - Cas B	10 000	5 000	50
Adsorption – Cas A	2 000	25 000	315
Adsorption – Cas B	10 000	5 000	175

Tableau 5.7 : Coût de l'incinération ou de l'adsorption selon la sensibilité du procédé
[Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°7] [Agence de l'Environnement (E&W), 1998 n°1]

Le Royaume-Uni indique que les meilleures techniques disponibles peuvent être utilisées aux points d'émission des nouveaux procédés afin d'obtenir les niveaux de référence présentés dans le tableau 5.8.

Catégorie COV ⁽¹⁾	Seuil de débit massique	Niveau d'émission de référence
Extrêmement nocif	-	Voir Annexe page 360
Total Classe A	> 100 g/h	20 mg/m ³ (comme la substance)
	< 100 g/h	Selon le procédé et le lieu
Total Classe B (comme le toluène)	> 2 kg/h ou >5 tonnes/an (le plus bas des deux)	80 mg/m ³ (comme le toluène)
	< 2 kg/h ou <5 tonnes/an (le plus bas des deux)	Selon le procédé et le lieu

(1) Comme décrit dans la Section 4.1.2.1.

Tableau 5.8 : Niveaux de référence du Royaume Uni associés aux meilleures techniques disponibles
[Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°7]

Même si les procédés COGV ne sont pas couverts par la "directive solvants" [EC, 1999 n°30], la directive fournit tout de même des conseils utiles sur la prévention et la réduction de la pollution atmosphérique provenant des émissions de solvants, par exemple :

- Les COV cancérigènes, mutagènes ou toxiques et affectant la reproduction (mentions de risque R45, R46, R49, R60, R61) doivent être remplacés par des substances moins nocives dès que possible.
- lorsque les émissions de COV cancérigènes, mutagènes ou toxiques dépassent 10 g/h, il convient de fixer une valeur limite d'émission de 2 mg/Nm³.
- lorsque les émissions de COV halogénés comportant la mention de risque R40 dépassent 100 g/h, il convient de fixer une valeur limite d'émission de 20 mg/Nm³.

5.3.1.2 Stockage, manipulation et transfert

Les techniques générales de stockage, de manipulation et de transfert sont exposées dans le BREF horizontal « Emissions provenant du stockage » [EIPPCB, Avant projet n°49]. Des informations spécifiques sont disponibles dans les chapitres illustratifs des procédés de COGV.

Pour les procédés COGV, à des niveaux génériques, les dégagements provenant des réservoirs de stockage peuvent résulter d'un déplacement d'air au cours de changements de température ambiante, pendant le remplissage du réservoir ou dans le cas où l'on utilise des couvertures de gaz inerte. Le volume stocké a également une influence : il convient de minimiser les stocks car l'adage qui dit que « ce qui n'est pas stocké ne peut pas être perdu » est souvent véridique.

Les techniques de minimisation s'appliquent particulièrement bien aux substances dangereuses pour l'environnement, aux substances odorantes et à toutes les substances dotées d'une pression de vapeur réelle supérieure à 14 kPa [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°7]. Les pertes provenant des réservoirs peuvent être réduites par l'utilisation de techniques comme par exemple celles de l'Agence de l'Environnement (E&W), 1998 n°1] et de l'[Institut Finlandais de l'Environnement, 1999 n°55]:

- * un toit flottant extérieur, qui peuvent permettre de réduire les pertes de 70 à 90 %.
- * des joints secondaires qui peuvent encore améliorer la réduction, jusqu'à 95 %.

- * des réservoirs à toit fixe, avec couverture flottante interne et joints à bride, qui s'utilisent pour les liquides plus volatils et peuvent permettre une réduction de 70 à 85 %.
- * des réservoirs à toit fixe avec couverture de gaz inerte.
- * un stockage sous pression offre un niveau supérieur de confinement (par exemple pour les amines très odorantes)
- * des cuves de stockage interconnectées et des containers mobiles dotés de lignes d'équilibrage, réduisant les pertes jusqu'à 75 %.

La température des matières volatiles stockées en vrac doit être aussi basse que possible sans pour autant provoquer le gel des matières. La température de stockage peut être réduite grâce à des techniques passives (comme l'isolation du réservoir et le fait de peindre la surface du réservoir en blanc) et à des techniques actives (comme le refroidissement du flux entrant dans le réservoir).

Tous les réservoirs de stockage doivent être dotés d'instruments de mesure et de procédures pour prévenir les trop pleins. Les instruments de mesure doivent comprendre une mesure des niveaux, des alarmes indépendantes de relevé des hauts niveaux, une coupure de l'alimentation en cas de niveau élevé et des procédures d'exploitation adaptées.

En cas d'évaluation de risque, il convient de doter les réservoirs de dispositifs secondaires de confinement. La capacité des merlons doit être équivalente à 110 % de la capacité du plus grand réservoir. Les merlons doivent être imperméables et doivent être inspectés régulièrement pour s'assurer qu'ils conservent leur intégrité structurelle. Il ne doit y avoir aucune connexion directe entre les merlons et les drains mais l'installation doit être dotée d'une vanne de vidange directe des eaux de pluie. Les opérateurs doivent régulièrement inspecter les merlons isolés et ces derniers doivent être dotés d'alarmes de niveau élevé.

Le chargement et le déchargement des containers de transport (wagons-citernes, camions-citernes ou bateaux). Le transfert des matières entre les cuves engendre des risques de pertes dans l'air, sur le sol et dans l'eau. Les techniques disponibles pour réduire ces risques sont les suivantes :

- tubulures de remplissage des réservoirs se prolongeant sous la surface du liquide;
- chargement en source (remplissage par le bas) afin d'éviter les projections;
- dispositifs de récupération de vapeurs faisant passer la vapeur déplacée du récipient étant rempli au récipient étant vidé
- système fermé avec extraction vers une unité d'accrochage adaptée.

Lors du remplissage des containers de transport à l'aide d'un bras de chargement, il convient également :

- d'utiliser des bras de chargement instrumentés pour détecter les mouvements anormaux;
- d'utiliser des détecteurs de pression/de vide pour détecter un déversement ou une fuite accidentelle
- d'installer des raccords de flexibles auto-obturants
- d'installer des systèmes de blocage ou d'asservissement empêchant un mouvement accidentel ou le départ du véhicule, qui pourraient endommager les équipements.

Les gaz qui sont toujours refoulés lors du stockage et de la manipulation sont récupérés, de préférence, par condensation, absorption ou adsorption avant d'envisager leur destruction par combustion (dans une torche, un incinérateur, ou dans une unité d'augmentation énergétique). Les arrêtes-flammes (ou autres dispositifs de protection anti détonation) doivent être installés si la réduction est faite par combustion.

Des estimations du coût des techniques permettant de contrôler les pertes par évaporation provenant des réservoirs et des opérations de chargement (Tableau 5.9) ont été réalisées, mais les coûts unitaires varient en proportions inverses à la pression de vapeur.

Technique de réduction	Coût d'investissement (en milliers de £)	Coût annualisé (en £)	Coût par tonne de COV (£/tonne)
Toit externe flottant Joint secondaire	28	4140	650
Toit interne flottant (à l'intérieur d'un toit fixe)	79	12300	965
Modifications des camions-citernes	80	11700	835
Unité de Récupération de la Vapeur à Etape	710	137650	2900

Unique			
Plus Unité de Récupération de la Vapeur 2^{ème}	115	22700	9550
Etape (a)			
<i>Remarques (a) : Différentiel sur la récupération à étape unique Dans l'hypothèse suivante – Données basées sur un liquide avec pression de vapeur de 40 kPa en conditions d'exploitation, stockage dans deux réservoirs de 5 000 m³ chacun, et transfert de 100 000 tpa. Quatre camions-citernes sont utilisés dans cette hypothèse. On donne un crédit nominal de 150 £ par tonne pour les COV économisés.</i>			

Tableau 5.9 : Coût du confinement des COV pour le stockage et le transfert
 [Agence de l'Environnement (E&W), 1998 n°1] [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°7]

Des informations plus détaillées pour les associations de divers types de cuves, de tailles de cuve, de pressions de vapeur et de techniques de contrôle sont disponibles dans le document [Rentz 1999, n°114]. Le Tableau 5.10 fournit une liste hiérarchique des techniques primaires de réduction des émissions provenant du stockage.

	Description de la mesure primaire utilisée pour réduire les pertes lors du stockage
01	Peinture de finition externe de couleur claire et procédures d'exploitation améliorées (ne pas ouvrir les trappes de toit si ce n'est pas nécessaire, inspecter de façon régulière)
02	Remplacement du toit fixe de réservoir par un toit interne flottant. 01 + installation d'un toit interne flottant avec joint primaire amélioré (joint primaire immergé ou joint à pieds mécaniques) et joint secondaire (joint d'étanchéité, joint à brides, joint à pieds mécaniques) et contrôle des dispositifs du toit (ponton, double pont)
03	01 + joint secondaire (joint d'étanchéité, joint à brides, joint à pieds mécaniques) et contrôle des dispositifs du toit (ponton, double pont)
04	01 + amélioration du joint primaire (joint primaire immergé ou joint à pieds mécaniques) et contrôle des dispositifs du toit (ponton, double pont)
05	01 + joint primaire amélioré (joint primaire immergé ou joint à pieds mécaniques) + joint secondaire (joint d'étanchéité, joint à brides, joint à pieds mécaniques) et contrôle des dispositifs du toit (ponton, double pont)
06	Remplacement du toit fixe de réservoir par un toit interne flottant. 01 + installation d'un toit fixe à l'extérieur avec joint primaire amélioré (joint primaire immergé ou joint à pieds mécaniques) et contrôle des dispositifs du toit (ponton, double pont)

Tableau 5.10 : Liste hiérarchique des mesures primaires permettant de minimiser les pertes liées au stockage
 [Rentz, 1999 n°14]

5.3.1.3 Emissions Fugaces

Les émissions atmosphériques fugaces sont provoquées par des fuites de vapeur provenant des systèmes de tuyauterie et des équipements fermés à la suite de la perte progressive de l'étanchéité d'origine [CEFIC, 2001 n°147]. Bien que les pertes fugitives sur un équipement donné soient en général faibles, une unité COGV compte en général tellement d'équipements que les fuites cumulées de COV par voies fugaces dans une unité type de production de COGV peuvent atteindre des niveaux non négligeables. Par exemple, les émissions fugaces provenant des procédés néerlandais représentent plus de 80 % du total des émissions [InfoMil, 2000 n°83]. Les programmes LDAR de détection et de réparation des fuites sont donc essentiels pour identifier les sources des fuites et minimiser les pertes.

5.3.1.3.1 Sources des émissions fugaces et techniques de réduction

Il existe de nombreuses sources d'émissions fugaces dans les unités de production de COGV, elles peuvent être classées en catégories communes, qui sont généralement les suivantes : les presse-étoupe sur les tiges des vannes manuelles et automatiques, les brides et raccords, les bouts de ligne, les soupapes de surpression, les joints des pompes et compresseurs, les trous d'homme et les points de prise d'échantillons. [CEFIC, 2001 n°147]. Une estimation approximative indique que pour chaque pompe, au sein d'une installation type, on trouve 32 vannes, 135 brides, 1 soupape de surpression et 1,5 ligne à extrémité ouverte [InfoMil, 2000 n°83].

* **Vannes:** Les fuites au niveau des tiges peuvent provenir des facteurs suivants : l'utilisation de matériel d'étanchéité de mauvaise qualité, un mauvais usinage de la tige/du matériel d'étanchéité, un mauvais assemblage de la vanne, le vieillissement du matériel d'étanchéité, une mauvaise compression du matériel d'étanchéité, et la corrosion/abrasion du matériel d'étanchéité par la crasse. Les vannes de bonne

qualité engendrent de faibles émissions grâce à l'amélioration des systèmes d'étanchéité, conçus à des tolérances strictes et assemblés avec soin. Dans certains cas, le fait d'abandonner l'installation de vannes à tige extérieure au profit d'autres types de vannes est justifié. Les vannes à commande quart de tour de bonne qualité engendrent souvent des émissions plus faibles que les vannes à tiges extérieures et, associées à des vannes à tournant chemisé, permettent de disposer de deux joints indépendants. Cependant, d'autres considérations peuvent limiter leur utilisation. Les vannes à soufflet n'engendrent aucune émission au niveau de la tige, mais la réduction des émissions (en comparaison avec des vannes à tige extérieure de bonne qualité) peut ne pas être suffisante pour justifier les coûts supplémentaires. Les vannes à soufflet sont majoritairement utilisées pour des raisons de sécurité et de santé dans le cadre des opérations utilisant les produits les plus toxiques (pour réduire l'exposition de l'opérateur aux vapeurs toxiques) ou les plus corrosifs (pour éviter la corrosion des composants de la vanne, qui pourrait mener à une perte de confinement). Pour donner une idée approximative, les vannes à soufflet de moins de 50 mm coûtent quatre fois plus cher que les vannes classiques de même taille. Les valves de 50 à 200 mm coûtent trois fois plus que les vannes classiques, et celles de plus de 200 mm deux fois plus.

* **Vannes de contrôle** : Les vannes de contrôle étant fréquemment ouvertes et fermées, elles sont plus sujettes aux fuites que les vannes d'arrêt. Dans de nombreux cas, plus de 20 % des vannes de contrôle présentent des fuites de plus de 1 000 ppm, y compris dans les unités de production bien entretenues et dotées d'un programme strict de réduction des émissions fugaces. Le fait d'utiliser des vannes de contrôle rotatives plutôt que des vannes de contrôle à tige extérieure peut faciliter la réduction des émissions fugaces. On peut également envisager d'utiliser, pour le contrôle du procédé, des moteurs de pompe à vitesse variable plutôt que des vannes de contrôle.

* **Brides** : Au sein d'une unité de production classique, le pourcentage de brides présentant des fuites est relativement faible. Cependant, les brides étant nombreuses, elles peuvent contribuer de façon significative au total des émissions fugaces. Les systèmes de tuyauterie utilisés dans les opérations thermiques cycliques ont tendance à présenter des taux de fuites élevés. Les fuites provenant des brides sont souvent causées par un mauvais alignement et peuvent être réduites en portant plus d'attention au boulonnage. Les caractéristiques nominales de la bride et le produit d'étanchéité doivent être adaptés à l'opération de production. On peut envisager de réduire le nombre de brides (en les remplaçant par des connexions soudées) si les opérations en question et les exigences de sécurité de l'unité de production le permettent.

* **Bouts de ligne** : La plupart du temps, on appelle "bouts de ligne" les évacuations et les drains des tuyaux, des équipements et des points d'échantillonnage. Les bouts de ligne sont équipés d'une vanne (normalement fermée) mais sont sujets à des fuites très importantes s'ils sont mal entretenus. Toutes les évacuations et tous les drains qui ne sont pas utilisés de façon régulière doivent être bouchés. Les évacuations et les drains devant être utilisés régulièrement doivent être dotés de vannes à double sectionnement. Les points d'échantillonnage peuvent être dotés d'une vanne d'échantillonnage à piston ou d'une vanne à aiguille et d'une vanne de sectionnement pour minimiser les émissions. Les pertes provenant des systèmes et des dispositifs d'analyse d'échantillonnage peuvent également être réduites en optimisant le volume/la fréquence des échantillonnages, en réduisant la longueur des lignes d'échantillonnage, en ajustant les enceintes, en évacuant vers les systèmes de torche et les évacuations en circuit fermé (sur les points d'échantillonnage des liquides).

* **Vannes de sécurité** : Les fuites dans l'atmosphère provenant des vannes de sécurité peuvent être considérables. Les pertes peuvent être réduites grâce à l'installation d'un disque de rupture en amont de la vanne de sécurité. Une autre option consiste à connecter des dispositifs de sécurité et des connexions de purge d'équipement à une torche ou à un autre système de réduction de la vapeur. Cependant, cette option peut être évitée grâce à des dispositifs de sécurité. On utilise également des vannes de sécurité équilibrées de type soufflet pour réduire les fuites de vanne en dehors de la fourchette optimale de conception.

* **Pompes** : Même si les joints de pompe peuvent présenter des taux élevés de fuite, leur contribution au total des émissions fugaces est généralement relativement faible du fait du nombre réduit de pompes installées au sein de l'unité. Les émissions fugaces peuvent être réduites en utilisant des systèmes de bonne qualité et de joints doubles. Les pompes centrifuges sont dotées d'un joint mécanique double avec barrière fluide, mais ce système est assez coûteux. Dans de nombreux cas, des systèmes plus simples de joint, présentant de bons résultats, peuvent permettre d'atteindre les résultats recherchés en matière d'émissions fugaces. Lorsque le procédé le permet, on peut installer des pompes étanches/sans joint (à entraînement magnétique ou à stator chemisé) pour éliminer complètement les émissions fugaces. Les pompes étanches ne peuvent pas être utilisées pour toutes les fonctions et ne conviennent pas aux opérations au sein desquels des particules sont présentes, notamment du fer (qui peut provenir de la corrosion).

* **Compresseurs** : Les problèmes rencontrés avec les compresseurs sont similaires à ceux liés aux pompes. Cependant, les taux de fuite des grands compresseurs peuvent être très considérables, en particulier pour les compresseurs volumétriques. En plus des solutions disponibles pour le cas des pompes, on peut également récupérer les pertes au niveau des joints et les acheminer vers un système à pression inférieure, s'il existe, ou vers une torche.

Les principes généraux suivants s'appliquent à tous les équipements:

- * réduire le nombre de vannes, de vannes de contrôle et de brides réduit les sources potentielles de fuites, mais cette opération doit être compatible avec l'exploitation de l'unité en toute sécurité et les besoins d'entretien.
- * améliorer l'accès aux parties potentiellement sujettes aux fuites afin de permettre un entretien efficace dans le futur.

Dans de nombreux cas, l'emploi d'équipements de meilleure qualité permettra de réduire sensiblement les émissions fugaces. La réduction des émissions fugitives n'entraîne pas en général de surcoût lorsqu'il s'agit d'une installation neuve, mais l'investissement à consentir est plus lourd pour les unités existantes (voir Section 5.10 : facteurs responsables). Dans les installations neuves comme dans les installations existantes, le contrôle des émissions fugaces s'appuie également sur les programmes de détection des fuites et de réparation.

5.3.1.3.2 Détection des fuites

La première étape de la réduction des émissions fugaces est de détecter, parmi les nombreux points de fuite potentiels de l'installation, quels sont ceux qui fuient. La méthode habituelle de détection est le « reniflage », pour lequel on utilise un dispositif portable d'analyse de vapeur organique (OVA « organic vapour analyser ») permettant de mesurer la concentration de vapeur au point de contact avec la fuite potentielle. On considère en général que la meilleure méthode de « reniflage » est la méthode 21 développée par l'USEPA. Le dispositif d'analyse de vapeur organique peut être un détecteur à ionisation de flamme (FID « flame ionisation detector ») ou un détecteur à photo-ionisation (PID « photo ionisation detector »), selon la nature des vapeurs. Les techniques PID peuvent être utilisées dans les unités au sein desquelles il existe un risque d'explosion, mais elles ne réagissent pas à de nombreuses substances. Les techniques FID sont donc plus largement utilisées.

La concentration mesurée (en ppm) est appelée valeur de contrôle et l'on parle de "fuite" lorsque cette valeur est dépassée. Les mesures de concentration rassemblées par reniflage ne sont pas très précises car les mesures et l'interprétation de celles-ci sont influencées par des facteurs tels que :

- * le type d'OVA et le fabricant – la concentration mesurée est influencée par le taux de pompage et par la taille et la forme de la pointe de la sonde.
- * L'expérience de l'opérateur – la vitesse à laquelle l'extrémité de la sonde est déplacée et la distance par rapport au point de contact avec la fuite sont déterminantes. La Méthode 21 de l'USEPA décrit la marche à suivre correcte.
- * Les conditions météorologiques au cours des mesures – les mesures faites en cas de vents forts sont inutilisables. L'intensité de la précipitation et les conditions ambiantes peuvent également jouer un rôle important.
- * La concentration ambiante– il est possible de mesurer et de déduire la concentration ambiante moyenne des mesures mais ceci ne prend pas en compte la variabilité de la concentration ambiante.
- * La nature des vapeurs émises – le facteur de réaction de l'instrument aux substances émises doit être pris en compte.
- * Cependant, la composition exacte des vapeurs n'est généralement pas définie avec précision pour chacun des points de fuite potentiels.
- * Calibration de l'OVA – le détecteur doit être recalibré de façon régulière afin d'éviter tout décalage.
- * La pression au sein du système – les annexes soumises à une forte pression ont tendance à fuir davantage que les annexes utilisées à une pression atmosphérique, mais l'utilisation de meilleures normes de construction permet de réduire cette tendance.
- * Les substances présentes dans les équipements – les informations sur les substances sont importantes pour la classification (gazeuses, à point d'ébullition bas, à point d'ébullition élevé) qui permet de calculer la charge émise (par exemple en utilisant la méthode de corrélation EPA).

On peut s'attendre, dans le futur, à des avancées en matière de méthodes de détection des fuites, mais on utilise déjà des méthodes alternatives, comme par exemple :

* L'emploi de chiens – des chiens entraînés peuvent détecter les émissions à faibles valeurs ppm, mais cette méthode est limitée aux substances non toxiques, à des températures inférieures à 60°C. Une fois détectées, les fuites sont quantifiées grâce à la méthode de "reniflage" (décrite ci-dessus).

* Un dispositif de visualisation basé sur le laser infrarouge – cette méthode prometteuse de détection des fuites est en train d'être mise au point par l'American Petroleum Institute. L'objectif est de mettre au point un dispositif portable permettant de visualiser les fuites sur l'écran du dispositif.

Certaines sources de fuite présentant des risques très faibles d'émissions fugaces ne sont pas traitées dans les programmes de détection des fuites. Le reniflage, par exemple, n'est pas une méthode adaptée à la détection des fuites provenant de systèmes contenant uniquement des liquides lourds, avec une pression inférieure à 0,3 kPa à 20 °C. Ces fuites peuvent de toutes façons être détectées visuellement, et les pertes associées ne contribuent pas de façon significative au total des émissions fugaces.

5.3.1.3.3 Réparation des fuites

La détection des fuites est menée pour que celles-ci puissent être réparées et que les émissions fugaces puissent être réduites. Si les réparations ne sont pas achevées ou sont inefficaces, la réduction des émissions ne peut être accomplie. Les réparations doivent donc être menées aussi vite que possible après la détection de la fuite. On applique souvent un plan de réparation échelonné afin de réduire les coûts.

* Les réparations immédiates et de faible envergure peuvent être réalisées pendant le fonctionnement des équipements, par exemple en resserrant les boulons des installations pour éliminer les fuites provenant des tiges extérieures ou des brides, ou en installant des bouchons en bout de ligne/en les resserrant. Cette opération est souvent efficace pour les bouts de ligne ou les brides, mais pas toujours dans le cas du matériel d'étanchéité des tiges de vanne, car un resserrage trop poussé peut empêcher la vanne de fonctionner ou peut entièrement détruire le matériel d'étanchéité, causant ainsi une fuite plus importante. Dans tous les cas, le resserrage des boulons sur des installations soumises à une pression doit être fait avec soin, par des opérateurs qualifiés, et peut ne pas être approprié pour des raisons de sécurité (par exemple pression élevée).

* Les fuites ne pouvant pas être stoppées par de petites réparations doivent faire l'objet de réparations de plus grande envergure. Ces réparations impliquant souvent un changement de joint d'étanchéité ou de garniture de vanne, il convient de mettre les installations à réparer hors service. Les réparations sur des équipements en service continu sont généralement repoussées jusqu'à l'arrêt suivant ou la rotation suivante de l'installation à réparer.

* Lorsqu'il est impossible de procéder à une réparation efficace, il convient d'envisager le remplacement de l'équipement.

Les débits de fuite correspondant aux seuils d'intervention dépendent de la situation de l'installation du type de réparation. Les petites réparations sont des interventions peu coûteuses et peuvent être appliquées à toutes les fuites, en dessus d'un seuil faible (le CEFIC indique un chiffre de 1 000 ppm). Le fait de fixer le seuil de réparation à un faible niveau réduit le nombre de fuites évoluant en fuites importantes (et qui exigent des réparations plus difficiles et plus coûteuses). Cependant, il n'est pas légitime d'opérer des réparations de grande envergure avec ce même seuil, et il convient donc dans ces cas-là de fixer une valeur seuil plus élevée – le CEFIC indique un chiffre d'au moins 10 000 ppm [CEFIC, 2001 n°147].

Aux Pays-Bas, les niveaux seuils pour la réparation des fuites sont plus stricts et font également la distinction entre les substances cancérigènes et les substances non cancérigènes. La zone de service de DCMR (Rijnmond- Rotterdam Harbour) a adopté l'approche suivante (source : e-mail d'InfoMil au EIIPCB, le 17/07/01) :

« Si les mesures indiquent des concentrations supérieures à 1 000 ppmv (seuil de fuite), une action directe doit être menée pour réparer la fuite. Une fois la fuite réparée, le point de fuite est de nouveau mesuré. Si la fuite persiste (> 1000 ppm), la fuite est de nouveau réparée.

Dans le cas de substances cancérigènes, on applique un seuil de fuite de 500 ppm.

Lorsque les mesures indiquent des concentrations comprises entre 500 et 1 000 ppm, les équipements ne peuvent être utilisés qu'avec des substances non cancérigènes.

Les concentrations mentionnées sont rectifiées en prenant en compte le facteur de réaction de l'appareil de mesure pour la substance sur laquelle portent les mesures. »

5.3.1.3.4 Quantification des émissions

En général, le niveau des émissions fugaces dépend des facteurs suivants :

- * la pression de vapeur de la substance utilisée
- * le nombre et le type de sources
- * la méthode de détermination (estimation ou contrôle)
- * le programme d'inspection et d'entretien des sources, et
- * dans une moindre mesure, le taux de la production.

Il existe plusieurs techniques de quantification des émissions fugaces provenant d'une installation. Des détails supplémentaires sont disponibles dans le BREF de surveillance [EIPPCB, Avant projet n°51]. La plupart des techniques exigent d'abord un dénombrement précis des composants puis la mise en place d'une base de données.

Ceci peut être réalisé en utilisant les plans de débit des unités, en procédant à une inspection sur le terrain, ou en combinant les deux. Lors du dénombrement des composants, il convient normalement de prendre en compte toute la tuyauterie du procédé, mais on ne prend pas en compte les connexions d'instrument de faible diamètre (car elles comportent un grand nombre de très petites vannes présentant un taux relativement faible de fuite potentielle). Les composants sont classés selon leur type, leur fonction et leurs conditions d'exploitation afin d'identifier les éléments dotés du plus fort potentiel de perte fugaces et de faciliter l'application des facteurs industriels standard de fuite (par exemple, ceux de l'USEPA, dans le Tableau 5.11). Une estimation du total des émissions fugaces peut être réalisée mais l'expérience montre que l'on obtient alors une surestimation des pertes fugaces [CEFIC, 2000 n°111].

Type d'équipement	Fonction	Facteur d'émission (g/h/source)
Vannes	gaz	5,97
	liquide léger	4,03
	liquide lourd	0,23
Joints de pompe	liquide léger	19,9
	liquide lourd	8,62
Joints de compresseurs	gaz	228
Vannes de sécurité	gaz	104
Connecteurs	toutes	1,83
Lignes à extrémité ouverte	toutes	1,7
Connexions d'échantillonnage	toutes	15,0
NB : Divers facteurs d'émission sont spécifiés pour divers taux de fuite		

Tableau 5.11 : Facteurs d'émission moyenne USEPA [InfoMil, 2000 n°83]

Une quantification plus précise des émissions consiste généralement à déduire un taux de fuite (kg/an) de la valeur de contrôle pour chaque point, d'additionner les taux de fuite de toutes les sources et d'intégrer le délai de déclaration (en général un an). A chaque étape, des incertitudes se glissent dans le calcul : c'est pourquoi la quantification des émissions fugaces est relativement imprécise, même lorsqu'elle s'appuie sur les résultats d'une campagne de reniflage de grande envergure.

Les estimations de niveaux d'émission peuvent être confirmées grâce à l'imagerie des gaz [European Sealing Association, 2001 n°155], à la modélisation de la dispersion (pour prévoir le flux de masse atmosphérique et les concentrations). Le BREF de surveillance [EIPPCB Avant projet n°51] fournit des détails supplémentaires sur ces méthodes.

5.3.1.3.5 Contrôle ciblé

La détection des fuites étant une activité coûteuse et nécessitant beaucoup de main d'œuvre, il est important de mettre au point une méthodologie permettant de réduire le travail tout en maximisant la réduction des émissions fugaces. Les programmes de contrôle pour le reniflage prennent en compte et ajustent les paramètres suivants pour définir le programme le plus adapté.

- * la fréquence de contrôle: à quel intervalle de temps doit-on inspecter les points de fuite potentiel pour détecter les fuites ?
- * le pourcentage de matériel qui doit être contrôlé : l'échantillonnage peut aider à réduire les coûts tout en fournissant des indications fiables sur les tendances des émissions provenant des composants en question.
- * le type de matériel qui doit être contrôlé : quelles sont les limites en termes de taille, de fonction ou de type de matériel au-delà desquelles la recherche de fuite ne présente plus d'avantages ?

Le « contrôle ciblé » définit un programme qui concentre les contrôles sur les points de fuite présentant les taux de fuite les plus élevés. Ce programme comprend les étapes suivantes :

- * Etablir une étude de tous les points de fuite potentielle au sein de l'installation. L'idéal est de mener une étude complète de l'installation en utilisant des schémas mis à jour de la tuyauterie et de l'instrumentation afin d'établir un dénombrement des équipements et des installations. L'étude doit couvrir les fonctions mettant en jeu les gaz, la vapeur et les liquides légers. Dans les grandes installations, le coût de cette étude oblige à la mettre en place par étapes, soit en divisant l'installation en unités, soit en vérifiant en premier uniquement les vannes/l'équipement rotatif, puis les brides dans un deuxième temps. Une autre solution consiste à utiliser l'échantillonnage sur les éléments pour lesquels on suppose que les taux de fuite seront plus faibles (par exemple brides) afin de déterminer leur taux de fuite.
- * Analyser les résultats de la première étude de contrôle. Des différences importantes apparaissent toujours dans les taux de fuite des composants et il est souvent impossible de déterminer à l'avance quels seront les composants qui fuiront le plus. Cette analyse sera d'autant plus efficace si elle est menée avec l'aide d'une base de données consignait les données significatives pour chaque point de fuite potentielle.

Les points de fuite potentielle peuvent être séparés en familles (par exemple par type de composant, par taille, par fonction) et l'on peut établir, pour chaque famille, le pourcentage d'éléments présentant des fuites supérieures à un seuil prédéfini (par exemple 1 000 ppm).

* Il convient ensuite de concentrer le contrôle et les réparations sur les familles présentant le plus fort pourcentage de fuites sur les éléments. Ceci maximise la réduction des émissions fugaces par unité de dépense. Dans certains cas, la réparation des éléments présentant les plus forts pourcentages de fuite peut être coûteuse et il convient alors d'examiner la contribution de ces éléments au total des émissions fugaces.

* Si la contribution de la famille au total des émissions est faible (c'est-à-dire peu d'éléments dans la famille), des réparations coûteuses sont moins justifiées que dans le cas d'éléments à l'origine d'une part plus importante du total (mais présentant un pourcentage plus faible de fuites sur les éléments).

* Déterminer si les pourcentages élevés de fuite proviennent de causes structurelles (par exemple matériel d'étanchéité non approprié, mauvais type de vanne) et établir une action de correction en conséquence.

* Au fur et à mesure que les composants sur lesquels se concentrent les réparations sont dépannés, la priorité se tourne vers les nouvelles familles, qui par conséquent montent dans la liste des réparations prioritaires.

* Utiliser une stratégie d'échantillonnage pour vérifier que les familles de composants présentant un faible pourcentage de fuites sur les composants se maintiennent à ce niveau.

Cette approche présente plusieurs avantages :

- * elle maximise la réduction des émissions fugaces et minimise les coûts
- * elle définit les améliorations à apporter aux composants spécifiques de l'installation
- * elle identifie les améliorations à apporter aux méthodes de réparation
- * elle démontre qu'un pourcentage significatif de tous les points de fuite potentielle n'ont pas à être contrôlés tous les ans. Les calculs des émissions s'appuient donc sur un ensemble partiel de valeurs de contrôles et sur les taux moyens d'émission des études précédentes pour les points restants.

Il existe plusieurs opinions sur la fréquence à laquelle les fuites doivent être contrôlées. Le CEFIC indique qu'une « fréquence de quatre ans semble raisonnable », tandis qu'un des Etats Membres considère que « toute source de fuite devrait normalement être contrôlée une fois par an ». Cependant, on s'accorde généralement à dire que le programme exact de mesure des fuites dépend des résultats de l'exercice initial (servant de base) de mesures et du feedback des activités postérieures de détection et de réparation des fuites.

On peut également avoir besoin d'un certain nombre de systèmes de management pour appuyer le programme de détection et de réparation des fuites, comme par exemple:

- * étiquetage physique des sources à l'aide d'un numéro de référence unique
- * entretien mis à jour du procédé et des diagrammes d'instrumentation (P&ID) présentant les sources
- * une base de données des sources (avec numéro de référence, fabricant de l'équipement, matériel d'étanchéité, etc.), dates d'étude de détection planifiées, résultats de la détection des fuites, réparations achevées et réparations planifiées.

5.3.1.3.6 Coûts

Des estimations des coûts de prévention des émissions fugaces ont été réalisées, cependant, pour les techniques comme l'installation d'équipements et de dispositifs fortement intégrés, il est difficile de séparer les coûts différentiels réels. On estime qu'un plan simple de détection et de réparation des fuites, impliquant l'inspection annuelle des composants utilisés dans les fonctions de gaz et de liquides volatils, revient à un coût annualisé de 12 000 £ par an ou à 760 £ par tonne de COV (pour une installation classique traitant 20 000 tpa de flux d'hydrocarbures gazeux et 30 000 tpa de liquides volatils) [Agence de l'Environnement (E&W), 1998 n°1].

5.3.1.3.7 Sources diffuses et autres sources fugaces

Le terme « émissions fugitives » peut également s'appliquer aux émissions provenant de l'exploitation du procédé (par exemple ouverture des cuves, filtrage, joint d'agitation/de remuage) et découlant de la volatilisation des déversements de liquides, des systèmes de récupération des effluents et des installations de traitement des effluents. Ces émissions fugitives sont mesurées et contrôlées en utilisant des techniques différentes de celles décrites pour le contrôle des fuites sur les tuyaux et sur les équipements. Les techniques d'exploitation et d'entretien appropriées sont les suivantes :

- * inverser le gradient de pression en faisant fonctionner l'installation à une pression inférieure à la pression ambiante (probablement plus réalisable lors de l'étape de conception)
- * éviter l'ouverture des cuves grâce à des modifications de la conception (par exemple sprays nettoyants) ou changer le mode d'exploitation (par exemple vaporiser des réactifs anti-agglomérants directement dans les cuves)
- * acheminer les fuites des joints de compresseur, des évacuations et des lignes de purge vers des torches ou des dispositifs d'oxydation sans flamme (Le Royaume Uni fait état de l'utilisation d'unités Thermatrix).
- * ceindre les systèmes de récupération des effluents et les réservoirs utilisés pour le stockage/le traitement des effluents pour réduire les pertes par évaporation (dans le cas où ceci ne compromet pas la sécurité du système).
- * contrôler l'eau de refroidissement pour vérifier qu'elle n'est pas contaminée par des composés organiques (par exemple dans les échangeurs de chaleur).

5.3.1.3.8 Informations supplémentaires

L'annexe II, Pertes par fuites, fournit des détails supplémentaires sur les émissions fugaces. Cette étude a donné les conclusions suivantes :

- * à la suite des efforts menés pour réduire les points sources, les pertes par fuites représentent une part significative du total des émissions dans l'industrie des COGV.
- * les pertes par fuite sont difficiles à déterminer, et un programme de surveillance sera un bon point de départ pour la connaissance des émissions et de leurs causes. On peut ensuite engager un plan d'actions;
- * la réduction des fuites passe dans une grande mesure par les améliorations techniques et par le rôle de l'encadrement
- * la motivation du personnel est un facteur important dans le processus global de réduction des pertes par fuites
- * les programmes de réduction peuvent permettre de résorber 80-95 % des pertes constantes (calcul basé sur les coefficients d'émission moyens de l'US-EPA);
- * une attention spéciale doit être apportée aux résultats à long terme;
- * la plupart des chiffres communiqués pour les émissions fugitives ne sont pas des mesures mais des valeurs calculées, et les types de calcul ne sont pas tous comparables. Le contrôle effectué au sein d'installations néerlandaises correctement entretenues prouve que les facteurs moyens d'émission sont généralement plus élevés que les valeurs mesurées.
- * la réduction des émissions fugaces est moins liée au procédé que ne le sont les émissions du procédé.

5.3.1.4 Purges intermittentes

Des dégagements significatifs de COV peuvent provenir d'activités intermittentes comme la décompression, la purge ou la mise en marche/l'arrêt du procédé. Un certain nombre de techniques peuvent être utilisées pour réduire ces dégagements :

- * réduire les stocks avant de mettre à l'arrêt
- * établir des procédures de mise en marche et d'arrêt qui réduisent les purges
- * déverser tous les contenus des cuves dans des récepteurs fermés (tambours de purge)
- * acheminer les purges vers une torche ou vers la chaudière du site (par exemple flux créés par la purge et le nettoyage à la vapeur des équipements, maniement du catalyseur et élimination des déchets)
- * installer deux niveaux de décompression – l'un à une pression de déclenchement faible ; pour permettre aux faibles débits de passer vers l'unité de réduction, l'autre à une pression de déclenchement élevée, pour traiter les purges à fort débit, et à faible probabilité.

5.3.2 Gaz de combustion

En matière de polluants provenant des unités de combustion, les principales émissions sont les suivantes : dioxyde de carbone, dioxyde d'azote, dioxyde de soufre et particules.

* Les émissions de **dioxyde de carbone** peuvent être réduites en remplaçant les combustibles utilisés par des combustibles à faible teneur en carbone ou par des combustibles non fossiles. Passer au combustible à faible teneur en carbone (riche en oxygène) n'est généralement pas rentable, si l'on ne calcule que les avantages en matière de CO₂. Cependant, ces combustibles sont généralement aussi dotés de teneur inférieure en soufre et en cendres, et si l'on inclut également les avantages en matière de SO_x et d'émissions de poussières, le changement de combustible peut se révéler très rentable [InfoMil, 2000 n°83].

* Les mesures de réduction des émissions d'**oxydes d'azote** consistent le plus souvent à agir sur la combustion pour en abaisser la température et éviter ainsi la formation des NO_x thermiques. Les techniques comprennent les brûleurs bas NO_x (jusqu'à 70 % de réduction de NO_x), la recirculation des gaz de combustion et la réduction de la température de préchauffage du comburant. Par ailleurs, les oxydes d'azote, lorsqu'ils ont été formés, peuvent être éliminés par réduction en azote. La réduction non catalytique sélective (RNCS) utilise l'injection d'ammoniac ou d'urée et atteint des taux d'élimination de 60 à 80 % [Agence de l'Environnement (E&W), 1998 n°1]. La réduction catalytique sélective (RCS) utilise l'injection d'ammoniac dans un lit catalytique et atteint des taux de réduction allant jusqu'à 95 % [Agence de l'Environnement (E&W), 1998 n°1]. Le coût différentiel dans une installation nouvelle est faible. Cependant, plus l'installation est petite, plus les coûts sont significatifs, et la viabilité globale dépend probablement de l'impact sur l'environnement local. Le Tableau 5.12 présente l'estimation des coûts pour la mise aux normes d'une installation existante. Les émissions peuvent être limitées à <30 mg NO_x/MJ en brûlant les gaz grâce à une technologie NO_x faible [SEPA, 2000 n°75].

Technique de réduction	Coût d'investissement (en milliers de £)	Coût annualisé (en £)	Coût par tonne de NO _x (£/tonne)
Brûleurs à NO _x faible	190	38	1200
Réduction sélective non catalytique ⁽¹⁾	540	171	3600
Réduction catalytique sélective ⁽¹⁾	1865	417	6950

Remarque 1 : sur la base d'un gaz de combustion provenant d'un réchauffeur de 40 MW en fonctionnement

Tableau 5.12 : Coût de la réduction de l'Oxyde d'Azote

[Agence de l'Environnement (E&W), 1998 n°1] [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°7]

* Les émissions de **dioxyde de soufre** sont généralement faibles mais peuvent tout de même être réduites en remplaçant les combustibles utilisés par un combustible pauvre en soufre ou par du gaz naturel. Le coût de cette réduction a été estimé [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°7] entre 300 et 500 £ par tonne de dioxyde de soufre (à l'exclusion des coûts de changements de brûleurs). On peut également procéder à des réductions en injectant de l'alcali dans le four ou par traitement des gaz de combustion.

* Les émissions de **particules** peuvent être réduites en optimisant les conditions de combustion ou en préférant le gaz naturel comme combustible. Les dégagements inévitables peuvent être capturés par des filtres à manches ou par des précipitateurs électrostatiques.

D'une manière générale, les procédés COGV peuvent générer ces gaz de combustion provenant des fours de procédé, des chaudières à vapeur ou des turbines à gaz.

1. **Fours de procédé.** Les fours fonctionnant au gaz avec des brûleurs bas NO_x peuvent permettre une réduction de NO_x jusqu'à 50 – 100 mg/Nm³ pour les installations nouvelles et existantes. Les valeurs situées dans la fourchette haute de la plage montrent l'effet négatif des températures élevées (préchauffage de l'air) et des combustibles riches en hydrogène. Dans certaines situations exceptionnelles, lorsque qu'une modification des équipements est difficile, les émissions peuvent atteindre 200 mg/Nm³.
2. **Chaudières à vapeur.** L'utilisation du chauffage au gaz, des brûleurs bas NO_x et de la recirculation des gaz de combustion permet d'atteindre des émissions de 35 mg/Nm³ dans les nouvelles chaudières et de 100 mg/Nm³ dans les chaudières existantes. Lors de la chauffe du gaz, les émissions de poussière et de SO_x sont négligeables.
3. **Turbines à gaz.** Les chambres de combustion à bas NO_x sec (gaz naturel) dans les nouvelles turbines à gaz permettent d'atteindre un niveau de NO_x de 50 mg/Nm³ (pour une teneur en oxygène de 15 vol %) accompagné d'émissions négligeables de poussière et de NO_x. On utilise également

l'injection de vapeur ou la réduction catalytique sélective (SCR) dans les turbines existantes. Cependant, il convient de prendre en compte la rentabilité de la SCR. L'injection de vapeur est essentiellement utilisée avec les combustibles liquides pour lesquels les chambres de combustion à bas NOx sec présentent un rendement inférieur. Grâce à l'injection de vapeur, il est possible d'atteindre un niveau de NOx de 75 – 100 mg/Nm³. L'utilisation de la SCR peut permettre une réduction du niveau de NOx pouvant atteindre 95 % (18 mg/Nm³). Les émissions de poussière et de SOx sont négligeables.

Les chaudières à vapeur et les turbines à gaz étant basées sur des conceptions aux normes, on trouvera des informations supplémentaires sur ces équipements dans le BREF traitant des Grandes Installations de Combustion [EIPPCB, Avant projet n°127].

5.3.3 Particules

Les procédés COGV n'engendrent généralement pas beaucoup de particules, mais dans le cas où certaines apparaissent, voici les techniques prévention qui se sont révélées efficaces :

- * Les matières ayant tendance à attirer la poussière doivent être enfermées dans des silos, des réservoirs de stockage, ou dans des zones couvertes, équipées d'équipement d'élimination de la poussière.
- * installer des joints flexibles sur les regards de chargement des cuves
- * maintenir les dispositifs de manutention dans un bâtiment fermé
- * équiper les zones de manutention d'extraction à vide, reliée à un dispositif de réduction de la poussière

Dans le cas où ces contrôles à la source ne peuvent traiter le problème de la poussière, les techniques suivantes permettent de réduire le phénomène :

- * **Cyclones.** Emploi de la force centrifuge pour séparer les particules jusqu'à un niveau de 5 à 10 µm. Ces techniques sont résistantes et sont largement utilisées pour les opérations au sein desquelles les températures et les pressions sont élevées.
- * **Filtres.** Les filtres en tissu ou en céramique sont utilisés pour capturer les particules. Ils présentent un rendement supérieur à celui des cyclones et peuvent être améliorés grâce à l'utilisation d'un enrobage.
- * **Dispositifs de récupération par voie humide.** les particules sont mouillées et éliminées grâce à des épurateurs à venturi, des épurateurs à jet ou des épurateurs rotatifs. Ils sont adaptés aux gaz à températures et à humidité élevées.
- * **Dépoussiéreurs électrostatiques.** Ils fonctionnent par voie humide ou sèche, mais disposent d'applications limitées dans les procédés chimiques organiques du fait des risques d'explosion et d'incendie qu'ils comportent pour les gaz inflammables.

5.3.4 Résultats des techniques de contrôle des polluants atmosphériques

L'association des techniques génériques décrites dans la Section 5.3 appliquées aux procédés COGV a permis d'atteindre les niveaux d'émissions décrits dans le Tableau 5.13. D'une manière générale, les niveaux d'émissions décrits peuvent être atteints grâce à la combustion thermique des flux gazeux pollués (parfois suivie d'un traitement des gaz de combustion) et à l'utilisation de gaz combustible dépourvu de soufre pour faciliter la combustion. Dans certains cas, la combustion catalytique ne permet pas d'obtenir ces résultats, qui ne peuvent être atteints que par oxydation thermique à température élevée.

Sous-secteur	NOx mg/m ³	SO ₂ mg/m ³	CO mg/m ³	Total C mg/m ³	Poussière mg/m ³	PCDD/F ng/m ³	Composés spécifiques (mg/m ³)
Composés aromatiques	115 - 300	3	4 - 50	6	3		
Oléfines	80 - 200	5 - 35	10 - 180	10 (5 - 150) *			Butadiène 1 mg/m ³
Composés halogénés	30 - 200	5 - 50		4 - 35		0,07-0,05	Composés inorganiques 4 – 8 mg/m ³ HCl 10 mg/m ³ Chlore 1 - 5 mg/m ³ Chlorure de vinyle < 1 mg/m ³ 1,2 Dichlorure d'éthylène < 1 mg/m ³ Chlorure d'éthylène < 5 mg/m ³
Composés oxygénés	100 - 300	< 2 - 6 SO ₂ / SO ₃	< 5 - 100	3 - 100	1		Formaldéhyde 0,2 – 0,4 mg/m ³ Acide Acétique 1 - 22 mg/m ³ Acétaldéhyde 6 - 20 mg/m ³ Oxyde d'éthylène 0,5 – 5 mg/m ³ Oxyde de propylène 0,1 – 5** mg/m ³ Ethylène glycol 30 – 100 mg/m ³
Composés azotés	12 - 200	<20	< 2 - 130	< 1 - 35	< 1 - 5		Caprolactame 100 mg/m ³ HCN 1 - 3 mg/m ³ Nitrotoluène 0.7 mg/m ³ Diamine toluène (TDA) 0,6 mg/m ³ Diisocyanate de toluène (TDI) 4 mg/m ³
Remarque : Mesures de NOx, SO ₂ , CO et Total C en moyenne de ½ heure. PCDD/F en mesure seule. Remarque: * après traitement par torche. ** après traitement par épurateur de gaz/ tour de refroidissement.							

Tableau 5.13 : Niveaux d'émission associés aux MTD
[UBA (Allemagne), 2000 n°91]

5.3.5 Contrôle des émissions atmosphériques

Des informations détaillées sur le contrôle des émissions atmosphériques sont disponibles dans le BREF Contrôle [EIPPCB, Avant-projet n°51]

5.4 Contrôle des polluants de l'eau

Les techniques diffèrent selon si elles s'appliquent à des installations nouvelles ou existantes. Dans les unités de fabrication existantes, le choix des techniques de réduction peut être limité aux mesures directement intégrées au procédé (internes à l'unité), au traitement interne des flux séparés et au traitement en fin de fabrication. Les unités neuves peuvent offrir de meilleures possibilités d'améliorer le comportement en matière d'environnement par l'emploi de technologies nouvelles évitant la formation d'eaux résiduelles.

Une stratégie appropriée de contrôle des eaux usées dans l'industrie COGV peut être résumée comme suit : [InfoMil, 2000 n°83]

- * les flux d'eaux résiduelles organiques ne contenant pas de métaux lourds, ni de composés organiques toxiques ou non biodégradables, sont en théorie aptes à un traitement biologique (sous réserve de l'évaluation de la biodégradabilité, des effets inhibiteurs, des effets de détérioration des boues, de la volatilité et de la teneur en polluants résiduels dans l'effluent).

- * Les flux d'eaux usées contenant des métaux lourds ou des composés organiques non biodégradables (caractérisés par des rapports AOX/EOX et DCO/DBO élevés) sont plutôt traités ou récupérés séparément. Les flux individuels d'eaux usées contenant des composés organiques toxiques ou inhibiteurs ou présentant une faible biodégradabilité sont traités séparément, par exemple par oxydation (chimique), par adsorption, filtration, extraction, stripping (vapeur), hydrolyse (pour améliorer la biodégradabilité) ou par prétraitement anaérobie. Voici quelques exemples de flux d'eaux usées provenant de procédés COGV : Métaux lourds (par exemple cuivre provenant d'acide adipique ou de production d'HMD, composés organiques inhibiteurs (par exemple eau alcaline provenant de la production d'aniline) et composés à faible biodégradabilité (par exemple cyclohexanone/ol, production de caprolactame).

L'Annexe de la page 386 fournit un bilan historique intéressant des stratégies de traitement des eaux usées, adoptées par deux sites COGV néerlandais. Ces études de cas soulignent l'importance des mesures techniques et des systèmes de gestion, et le besoin d'exploiter entièrement les techniques intégrées au procédé avant de construire des installations de traitement des eaux usées au point de rejet.

5.4.1 Techniques générales de prévention

Avant d'envisager l'application de techniques de traitement des eaux usées, il est d'abord nécessaire d'exploiter entièrement toutes les possibilités de prévention, de réduction et de réutilisation des eaux usées. Cependant, l'utilisation de l'eau, la génération d'effluent et le traitement des effluents sont tous intrinsèquement liés et doivent donc être pris en compte sous forme d'association. Un exercice classique de prévention des eaux usées se résume par les étapes suivantes :

Etape 1 : Identifier les eaux usées – La première étape est l'identification des eaux usées provenant d'un procédé et la caractérisation de leur qualité, quantité, et variabilité. La loi de Pareto est utile pour identifier les sources utilisant les plus fortes quantités d'eau et produisant la majorité des eaux usées. La préparation de plans présentant tous les réseaux de drains, les points de formation, les vannes d'isolation, les regards et les points de déchargement permet de clarifier cette étape.

Etape 2 : Minimiser les flux d'eau – L'objectif global est de réduire l'utilisation d'eau dans le procédé afin d'éviter la production d'effluents, ou si ceci est impossible, de produire des effluents plus concentrés. Il conviendra d'identifier la quantité minimum d'eau nécessaire (ou produite) par chaque étape du procédé de production, puis de s'assurer que ces exigences sont respectées par le biais des pratiques suivantes :

- * utilisation de techniques sans eau pour la génération de vide (par exemple utiliser le produit comme un liquide d'étanchéité dans les pompes à vide, utiliser des pompes sèches).
- * changer de procédures de nettoyage pour utiliser le nettoyage à contre-courant et la pulvérisation d'eau (plutôt que les jets d'eau).
- * utiliser des cycles fermés d'eau de refroidissement
- * couvrir l'installation pour réduire l'entrée d'eau de pluie
- * utiliser des outils de gestion comme consommation cible d'eau et estimation clair du prix de revient de l'eau
- * installer des compteurs d'eau à l'intérieur du procédé pour identifier les zones de forte utilisation d'eau

- * utiliser des techniques de nettoyage à sec tant que possible

Etape 3 : Minimiser la contamination – Les eaux usées se forment lorsque l'eau du procédé est contaminée par une matière première, un produit ou des déchets, dans le cadre d'une opération du procédé, ou involontairement. Les techniques suivantes permettent d'éviter cette contamination :

Exploitation du procédé :

- * utiliser des systèmes de refroidissement indirect pour condenser ou refroidir les vapeurs (pas de système d'injection directe)
- * utiliser des matières premières et des réactifs auxiliaires plus purs (c'est-à-dire exempts de contaminants)
- * utiliser des additifs non toxiques ou de toxicité inférieure dans l'eau de refroidissement (par exemple additifs à base de chrome).

Au niveau des déversements :

- * construire des murs de confinement étanches ayant une capacité égale à 110 % de celle du plus gros réservoir;
- * équiper les cuves et tuyaux présentant un risque élevé de fuites de dispositifs secondaires de confinement.
- * installer des réservoirs sur une surface dure en béton, de laquelle les liquides s'écoulent vers un réservoir de retenue)
- * disposer le matériel de nettoyage des déversements (adsorbants, barrages, bouchons de purge, etc.) aux points stratégiques au sein de l'installation et mettre en place des plans de confinement des déversements.
- * utiliser des méthodes de nettoyage à sec (par exemple par aspiration) plutôt que de créer des effluents en utilisant de l'eau.
- * procéder à des vérifications régulières des fuites et des systèmes pour réparation rapide
- * utiliser des systèmes de récupération indépendants pour les effluents des procédés, les eaux d'égout et les eaux de pluie (même si dans certains cas, le mélange des flux d'effluents offre certains avantages de traitement)
- * disposer de zones de confinement pour l'eau destinée à l'extinction des incendies, de façon à l'isoler des autres systèmes de drainage et de la traiter comme il convient.
- * disposer d'une surface dure en béton dans les zones de charge/ décharge, avec trottoir/ ralentisseurs (dos d'âne peu élevés pour ralentissement de la circulation), surface permettant l'écoulement des liquides vers un réservoir

Etape 4 : Maximiser la réutilisation des eaux usées – lorsque des eaux usées sont générées, elles ne doivent pas forcément être acheminées vers une installation de traitement. Afin d'identifier les options de réutilisation disponibles, il convient tout d'abord de définir la qualité minimum de l'eau pouvant être utilisée pour chaque activité du procédé. On utilise souvent la méthode d'analyse Pinch™ pour la conservation de l'eau et la minimisation des eaux usées. Dans le cas des procédés pétrochimiques, cette méthode permet d'identifier les moyens « faciles » de réaliser des économies d'eau pouvant aller jusqu'à 25 % en procédant à des changements simples de tuyaux et de contrôles, et des économies de plus de 50 % en procédant à des modifications du procédé [Linhoff, 1998 n°38]. La méthode permet de relever la pureté et le débit de toutes les sources et les déperditions des eaux douces et les eaux usées. Les « profils de pureté » découlant de cette analyse permettent d'identifier les possibilités de réutilisation de l'eau et ainsi de savoir si le coût de ces options est abordable.

Il est possible de réutiliser les eaux usées en épurant et en réutilisant les liqueurs mères (plutôt que de les éliminer), en réutilisant les eaux usées dans le procédé (par exemple pour l'appoint de matières premières) et en réutilisant les eaux usées pour d'autres opérations (par exemple pour le nettoyage du matériel).

L'installation de réservoirs de stockage peut faciliter la réutilisation en synchronisant la production d'eaux usées et la demande de réutilisation. Ce potentiel de récupération peut encore être amélioré en récupérant les matières non solubles dans l'eau (par exemple huile, composés organiques légers, composés organiques lourds, solides en suspension) présents dans la phase aqueuse en installant des séparateurs adaptés à proximité du point d'origine.

Etape 5 : Maximiser la récupération/rétention des substances présentes dans les liqueurs mères non réutilisables. La rétention de substance peut être opérée par le biais de la prévention, par exemple en modifiant les paramètres des réactions, ainsi que par des mesures supplémentaires, notamment en améliorant le traitement final des liqueurs mères. La rétention peut se faire en éliminant des substances

(par exemple par adsorption, extraction) ou en convertissant des substances (par exemple par oxydation). Les mesures de récupération des constituants des eaux usées ne peuvent en général s'appliquer qu'avec des flux concentrés (liqueurs mères), pour un investissement raisonnable. Les mesures de récupération sont légitimes lorsque les teneurs des constituants atteignent un certain pourcentage – et aussi à des concentrations faibles avec des substances faciles à éliminer (substances volatiles, solides, précipitables ou extractibles).

Les **eaux souterraines** font partie intégrante de l'environnement aqueux, et de nombreuses mesures d'ordre général visant à protéger les eaux de surface peuvent s'appliquer aux eaux souterraines. Cependant, chacun sait combien le problème de la pollution des eaux souterraines est difficile à résoudre, c'est pourquoi il convient de se pencher davantage sur la prévention de la pollution. Il convient d'évaluer le risque de fuites du procédé dans le cadre d'hydrogéologie locale et d'envisager des mesures supplémentaires dans le but de prévenir la pollution du sol et des eaux souterraines. Ces mesures comprennent, entre autres [Institut finlandais de l'Environnement 1999 n°72]:

- * l'installation de systèmes de détection des fuites (en particulier sur les réservoirs souterrains)
- * l'installation de systèmes de détection des trop-pleins (par exemple alarmes de niveau élevé et coupure automatique)
- * le remplacement de tout sol perméable dans la zone du procédé (y compris dans les zones de chargement et de déchargement) par un sol en béton ou en asphalte imperméable (il convient de noter qu'il existe cependant une possibilité de passage des solvants à travers l'asphalte)
- * éviter les drains déchargeant les matières vers le sol (par exemple eaux de pluie, eau de lutte contre l'incendie)
- * imperméabilisation des cuves
- * installation d'équipements de récupération dans les endroits où les fuites peuvent se produire (par exemple gouttières, puisards)
- * procédures d'entretien exigeant la vidange complète des équipements avant ouverture
- * attention particulière à la connexion et la déconnexion des citernes
- * attention à la contamination potentielle par émissions de poussière
- * s'assurer que l'on dispose d'un programme d'inspection et d'entretien pour toutes les cuves (en particulier les cuves souterraines) et les vidanges
- * pour les cas de risque très élevé, envisager l'emploi de vidanges souterraines à pompe
- * contrôler la qualité des eaux souterraines afin de détecter tout changement de qualité.

5.4.2 Techniques de réduction

La plupart des composants des eaux usées dans les procédés COGV sont biodégradables. Les flux d'eaux usées correspondants peuvent être traités biologiquement si nécessaire, en général dans des installations centrales de traitement, ou au sein d'installations indépendantes. Dans les deux, il est conseillé de séparer les flux d'eaux usées non biodégradables des flux d'eaux usées non contaminées, car ils pourraient diluer inutilement les flux d'eaux usées ciblés pour le traitement biologique.

D'autres sites COGV préfèrent le traitement isolé des flux séparés d'unités de procédé individuelles, ce qui permet d'obtenir un traitement sur mesure pour les composants spécifiques de l'effluent. Ceci garantit un taux d'élimination élevé des composés indésirables, mais coûte généralement plus cher, et les unités de traitement sont plus sensibles aux fluctuations et aux perturbations du procédé.

Le potentiel de traitement des eaux usées peut également être amélioré grâce aux techniques suivantes :

- utiliser l'équilibrage des débits pour réguler les entrées de débit et de charge dans l'installation de traitement
- installer des puisards sur les réseaux de récupération des eaux usées pour capturer les déversements et éviter un impact catastrophique sur les installations de traitement des eaux usées
- éviter la surcharge hydraulique des installations en aménageant un système de vidange indépendant pour les eaux de pluie ou un système de diversion permettant d'acheminer uniquement la « première chasse » d'eaux de pluie (qui contient la pollution des toits, des routes et des zones pavées) vers le dispositif de traitement des eaux usées
- effectuer un prétraitement des effluents afin d'éliminer les composants qui pourraient entraver le traitement biologique (par exemple huile, éléments volatils, métaux).

Même si les systèmes de traitement des eaux usées réduisent les émissions dans l'eau, ils peuvent engendrer leurs propres émissions dans l'environnement. Les composants organiques et non organiques contenus dans les effluents passent dans l'atmosphère dès qu'ils sont en contact avec celle-ci. Les dégagements peuvent se produire lors de l'aération des bassins de traitement des eaux usées, lors des

opérations de brassage, lors de l'ouverture des réservoirs tampons et des décanteurs, lors du mélange de flux d'eau dotés de températures différentes ou lors de l'adjonction d'acides ou de substances caustiques permettant l'ajustement du pH. Le Tableau 5.14 fournit d'autres exemples d'émissions croisées potentielles.

Substances	Effet potentiel/émission potentielle	Techniques de contrôle possibles
Air	Evaporation/formation d'odeur (par exemple H ₂ S, NH ₃ , mercaptans etc.). Émissions de COV (s'évaporant de l'eau)	Systèmes fermés
Eau	En principe, une réduction considérable des émissions d'eau peut représenter une source supplémentaire d'émissions si les eaux de pluie sont traitées en même temps que l'eau du procédé et que le système de traitement subit une surcharge	Séparer les eaux de pluie des effluents du procédé
Déchets	Boue d'épuration des eaux usées	Augmentation des temps de séjour pour favoriser la respiration endogène.
Autre	Les installations de traitement des eaux usées consomment de l'énergie. Elles peuvent générer du biogaz qui peut être utilisé comme source d'énergie.	

Tableau 5.14 : Emissions croisées provenant des installations de traitement des eaux usées
[InfoMil, 2000 n°83]

Le choix de technologies de traitement appropriées exige de prendre en compte, dans le détail, la nature physique et chimique de toutes les eaux usées. Il convient de se concentrer dans un premier temps sur l'identification et l'évaluation des possibilités de traitement pour les effluents séparés, puis, seulement une fois que ces possibilités ont été épuisées, d'envisager un traitement global de l'installation pour les flux combinés. L'association d'un traitement séparé; interne à l'installation et de mesures de traitement combiné, au point de rejet s'appuie sur les facteurs suivants :

- * efficacité de l'élimination du contenu organique (DBO, DCO), AOX, EOX, des composés organiques toxiques, des métaux et des nutriments (N, P) par exemple. Les systèmes de traitement individuels sont utilisés pour traités des polluants « ciblés », mais il convient de prendre en compte les « polluants secondaires » qui ne sont ni éliminés, ni même inhibés par le traitement, et qui peuvent empêcher l'application de cette méthode de traitement.
- * équilibre des effets croisés (air, déchets et énergie)
- * faisabilité financière
- * faisabilité organisationnelle et technique.

Le traitement choisit peut comprendre une association de méthodes physiques, chimiques et biologiques. Les paragraphes suivants fournissent des descriptions brèves et génériques des flux classiques d'eaux usées provenant des procédés COGV, et indiquent les techniques de traitement possibles. Des détails supplémentaires sont disponibles dans les BREF horizontaux.

* **Effluents acides / alcalins** Il est possible d'ajouter un agent de neutralisation adapté pour ajuster le pH. Dans la mesure du possible, les autres déchets (mais pas les matières premières vierges) doivent être utilisés pour la neutralisation. Dans certains cas, le dosage acide des effluents peut dégager des gaz toxiques.

* **Mélanges pétrole / composés organiques et eau.** Les deux phases peuvent être séparées grâce à des techniques comme les déshuileurs à plaques ondulées, les séparateurs American Petroleum Institute (API), l'aérolotation, les agents de coalescence et les hydrocyclones.

* **Composés organiques biodégradables.** Les substances biodégradables (selon mesures DBO) peuvent être dégradés biologiquement, en général en utilisant l'activité microbienne aérobie (même si l'activité anaérobie peut également être utilisée comme technique de prétraitement). La traitabilité de l'effluent dépend de la présence de matières inhibitrices, de l'absence de nutriments nécessaires, de la concentration en polluant et de la variabilité du polluant. Le stripping (air ou vapeur) des composants volatils peut être nécessaire dans la préparation du traitement biologique.

* **Charge organique élevée.** Le traitement biologique traditionnel aérobie ou anaérobie peut ne pas être applicable aux effluents dotés de fortes concentrations de composés organiques si ceux-ci sont toxiques ou difficiles à dégrader. Il peut être nécessaire d'utiliser plusieurs formes d'oxydation extrême

comme l'incinération, l'oxydation humide ou l'oxydation humide supercritique. Toutes les techniques présentent des coûts d'investissement et d'exploitation considérables, qui sont difficiles à identifier lorsque les effluents de procédé sont acheminés vers une installation centrale de traitement des eaux usées. Cependant, des estimations des coûts de traitement des effluents à lourde charge organique selon diverses techniques ont été réalisées (Tableau 5.15).

Technique de réduction	Coût d'investissement (en milliers de £)	Coût d'exploitation (en milliers de £ par an)	Coût annualisé (en £)	Coût unitaire (en £/m ³)
Incinération	4000	1750	2400	60
Oxydation air humide	5000	360	1170	29
Oxydation humide supercritique	7000	690	1830	46

Hypothèse – débit d'effluent de 5 m³/h avec concentration organique de 5 000 mg/l

Tableau 5.15 : Coût de traitement d'un effluent à forte concentration organique
[Agence de l'Environnement (E&W), 1998 n°1]

* **Composés organiques rémanents.** Les composés organiques rémanents sont des composés organiques pour lesquels l'élimination par biodégradation n'est pas efficace, mais qui peuvent être éliminés de façon efficace par un prétraitement adapté ou par incinération. Il s'agit de substances isolées et d'effluents tributaires dotés de DBO:CDO <4. Certains aliphatiques à longue chaîne, composés aromatiques et composés fortement chlorés sont difficiles à dégrader biologiquement et peuvent nécessiter un traitement par adsorption au charbon actif, par d'autres techniques d'adsorption, par hydrolyse, par filtration ou par oxydation avancée. La faisabilité du traitement biologique peut être améliorée par stripping (air ou vapeur) visant à éliminer les composants volatils. Lorsque les composés volatils appartiennent à des espèces chlorées, les dégagements gazeux sont acheminés vers un incinérateur. Le Tableau 5.16 propose une comparaison des coûts.

Technique de réduction	Coût d'investissement (en milliers de £)	Coût d'exploitation (en milliers de £ par an)	Coût annualisé (en £)	Coût unitaire (en £/m ³)
Charbon actif granulé	400	67	132	0,37
Peroxyde d'hydrogène + lumière UV	500	52	133	0,37

Hypothèse – débit d'effluent de 45 m³/h avec concentration de trichloroéthylène de 5 mg/l

Tableau 5.16 : Coût de traitement d'un effluent halogéné
[Agence de l'Environnement (E&W), 1998 n°1]

* **Solides en suspension.** Il peut être nécessaire d'éliminer les solides pour les utiliser comme précurseur dans un autre traitement ou comme étape de polissage préalable au dégagement. Les techniques comprennent la décantation, la flottation, la précipitation et la filtration. L'eau contenue dans les solides produits par ces techniques devra être éliminée, puis les solides séchés avant d'être éliminés. Les rendements d'élimination peuvent être améliorés en utilisant des coagulants et des floculants.

Métaux. Les métaux peuvent être présents dans les effluents, par le biais de l'utilisation des catalyseurs. Les métaux doivent normalement être retirés grâce à un traitement séparé, car ils ne peuvent être retirés de façon efficace au sein des installations de traitement biologique. L'impact des métaux lourds sur un dispositif de traitement biologique doit être évalué en prenant en compte les effets inhibiteurs, les effets de détérioration des boues et les niveaux de polluants résiduels dans l'effluent. Lorsque des effets non acceptables sont susceptibles d'apparaître, le flux individuel d'eaux usées doit faire l'objet d'un traitement séparé ou d'un traitement spécial central (combiné), au cours duquel on utilisera des méthodes comme la précipitation chimique (qui crée une boue qui peut permettre une récupération de métal), l'échange d'ions, la récupération électrolytique ou l'osmose inversée. Les métaux rendent également la réutilisation des boues biologiques (par exemple dans l'agriculture) plus difficile.

5.4.3 Contrôle des émissions dans l'eau

Des informations détaillées sur le contrôle des émissions atmosphériques sont disponibles dans le BREF Contrôle [EIPPCB, Avant-projet n°51].

Les tests biologiques (« Evaluation Globale des Effluents ») constituent un outil important pour l'évaluation des eaux usées des COGV, à la fois avant et après le traitement. Ces tests ont permis d'amasser une somme considérable de connaissances sur la toxicité aiguë, dans le respect des normes d'émission, des exigences d'autorisation ou des frais liés aux eaux usées pour certains états membres. Pour obtenir des informations supplémentaires, consulter l'atelier OSPAR sur l'évaluation globale des effluents, 1999, et le rapport final du projet EU-LIFE Méthodes d'estimation de la pollution des eaux usées dans l'industrie dans le bassin de la Meuse, 1998 [UBA (Allemagne), 2000 n°126]. Des détails supplémentaires sont également disponibles dans le BREF horizontal WWVG traitement/gestion [EIPPCB, Avant projet n°48].

Il n'existe pas de méthodes standard permettant l'évaluation de la toxicité chronique, de la bioaccumulation, de la mutagénicité et de la persistance des effluents, mais des mises au point sont en cours (ISO, CEN, OCDE) On utilise deux procédures d'évaluation des données brutes à partir de tests de toxicité :

- * l'approche EC/LC50 utilise une analyse statistique des données après transformation en distribution adaptée (par exemple diagraphie ou transformation probit). On adopte une relation concentration/réaction, et 5 paires de données entre 0 et 100 % de réaction sont nécessaires.
- * l'approche DIM (Dilution Inoffensive Minimale) utilise comme résultat des tests la valeur réciproque (ou facteur de dilution) des eaux usées à laquelle aucun effet n'est observé. Les résultats DIM sont désignés par les lettres T – ou G – dans l'Annexe I. Par exemple, le résultat de test TF = 2 indique qu'on n'observe pas d'effet toxique avec une dilution double (x 2) de l'échantillon (par exemple toxicité aiguë pour les poissons). Aucune relation concentration/réaction n'est nécessaire, et la procédure de test peut être plus simple, mais elle ne permet pas de fournir d'évaluation statistique ni de limites de confiance.

En principe, les deux méthodes d'évaluation fournissent des informations sur les concentrations d'eaux usées dangereuses, et peuvent se substituer l'une à l'autre à partir de données brutes. L'unique avantage de l'approche DIM sur l'autre approche est qu'elle permet de procéder à des procédures de recherche rentables. Des informations supplémentaires sont disponibles dans « l'Evaluation écotoxicologique des eaux usées dans le cadre de l'Evaluation Globale des Effluents » (Avant projet OSPAR document de référence sur l'élaboration des programmes et des mesures liés à l'Evaluation Globale des Effluents, Novembre 1999, p.77).

L'évaluation de la toxicité est paramètre global particulièrement utile dans l'évaluation des flux complexes d'eaux usées provenant de l'industrie COGV. Le système néerlandais de classification pour la toxicité des effluents [InfoMil, 2000 n°83 83] s'appuie sur le pourcentage d'eaux usées ajouté à l'environnement de test et utilise l'approche EC/LC50. Si les eaux usées sont diluées plus de 100 fois (c'est-à-dire <1 vol. %) et que 50 % des organismes tests meurent encore d'intoxication aiguë (LC50), cela signifie que les eaux usées sont « très fortement toxiques ». Les catégories de classification sont les suivantes :

- * très fortement toxique <1 vol. %
- * fortement toxique 1 - 10 vol. %.
- * toxique 10 - 50 vol. %
- * faiblement toxique 50 - 100 vol. %
- * non toxique > 100 vol. %

Une analyse statistique des données des tests biologiques, en Allemagne, sur les effluents des sites de production chimique a démontré qu'en appliquant des mesures appropriées, la toxicité aiguë (valeurs DIM) avait pu être réduite à des niveaux très faibles. Les effluents provenant de procédés COGV sont généralement présents dans les valeurs inférieures des plages suivantes, sauf sans le cas où les concentrations de sel affectent les valeurs mesurées.

	T _{Poisson}	T _{Daphnie}	T _{bactérie lumin}	T _{Algues}
Nombre de tests	599	879	830	387
Médian (MID)	2	2	2	1
90- classement en pourcentage	3	4	12	16

5.5 Déchets

5.5.1 Prévention des déchets

Les déchets sont un point important de l'industrie chimique, au sein de laquelle il existe de fortes incitations économiques et environnementales visant à réduire leur génération. Les audits de déchets permettent de réunir des informations sur la source, la composition, la quantité et la variabilité de tous les déchets. En règle générale, les techniques de prévention doivent être adoptées conformément à la hiérarchie de gestion des déchets, à savoir l'Agence de l'Environnement (€&), 1999 n°6].

* **La prévention des formations de déchets à la source** : Les déchets générés par une conversion, une dégradation ou une destruction incomplète des matières premières (par exemple goudrons, sous-produits indésirables) peuvent être des indicateurs du rendement du procédé et peuvent être évités grâce à des mesures intégrées au procédé qui optimisent les matières premières, les conditions d'exploitation ou même la méthode du procédé.

* **La minimisation des formations inévitables de déchets** : De nombreux agents du procédé (par exemple acides, substances caustiques, argile, solvants) génèrent des déchets (par exemple acide usé, substance caustique usée, argile usée, solvants usés). Il s'agit de flux de déchets en grand volume et à faible valeur qui sont souvent pollués par les produits chimiques du procédé et sont difficiles à traiter de façon rentable. Si l'utilisation de ces agents de procédé est nécessaire, l'objectif est de minimiser leur consommation (par exemple en augmentant la durée de vie des catalyseurs) et de trouver une utilisation profitable pour les déchets générés.

* **Recyclage des déchets – interne ou externe**. Les catalyseurs usés sont souvent régénérés, en particulier s'ils contiennent des métaux précieux ou toxiques, mais ceci ne doit être fait qu'après avoir examiné leur utilité dans le procédé et après la minimisation de la désactivation du catalyseur par optimisation des conditions du procédé. La récupération des métaux provenant des catalyseurs peut être traitée par le BREF sur les « Métaux non ferreux ».

5.5.2 Réduction des déchets

Le choix des techniques de traitement est très spécifique au procédé et aux types de déchets produits. La génération des déchets est si spécifique à chaque procédé qu'il est impossible d'identifier les niveaux d'émissions généralement possibles à atteindre. De plus, de nombreuses installations ne traitent pas leurs propres déchets et font plutôt appel à des entreprises spécialisées.

Dans tous les cas où des techniques de contrôle sont mises en place, il est nécessaire de disposer de systèmes de gestion du stockage, de la manipulation, du transport et de l'élimination/destruction des déchets. Les déchets sont généralement classés selon la quantité ou la concentration de composants « dangereux » qu'ils contiennent (par exemple métaux lourds, composés organiques chimiques persistants) et selon leurs propriétés physiques/chimiques (par exemple, pyrophoriques, lessivants).

En règle générale, on utilise les techniques suivantes pour traiter les types de déchets identifiés dans la Section 4.3.

* **Catalyseurs**. Les catalyseurs peuvent être usés à cause de la désactivation chimique, de la dégradation physique ou de l'encrassement. Les catalyseurs sont souvent dérivés de métaux coûteux et exotiques, ce qui incite, pour des raisons économiques, à les régénérer (régénération sur site ou hors site). Les supports inertes de catalyseur sont enfouis lorsqu'ils ne sont plus physiquement utilisables.

* **Substances de purification usées**. Un grand nombre de substances comme le charbon actif, les tamis moléculaires, les couches filtrantes, les dessiccateurs, les résines échangeuses d'ions sont utilisées pour éliminer les impuretés. Les médiums d'épuration sont régénérés lorsque c'est possible, mais ils peuvent également être mis en décharge ou incinérés (dans le respect des conditions réglementaires).

* **Résidus organiques usés**. Les résidus organiques lourds des colonnes de distillation et des boues des appareils, etc. peuvent être utilisés comme charges de départ pour d'autres procédés ou valorisés comme combustible en tirant profit de leur pouvoir calorifique. Si ceci n'est pas possible, ils sont incinérés (dans le respect des conditions réglementaires).

* **Réactifs usés** Les réactifs usés (par exemple, les solvants organiques) qui ne peuvent pas être récupérés ni utilisés comme combustible sont normalement incinérés (dans le respect des conditions réglementaires).

5.6 Chaleur

Même si la chaleur ne vient pas aussi naturellement à l'esprit, lorsqu'il s'agit d'émissions, que les émissions d'air et d'eau, elle est pourtant définie comme étant également une émission dans l'Article 2 de la directive IPPC. L'existence de dégagements de chaleur peut indiquer que le procédé a un rendement énergétique faible. Un rendement énergétique amélioré présente l'avantage économique de réduire les coûts énergétiques et l'avantage environnemental de réduire les dégagements de chaleur et les émissions de dioxyde de carbone.

Les techniques de minimisation des dégagements de chaleur provenant de l'industrie des COGV dépendent beaucoup des circonstances locales du procédé. En général, les nouvelles installations offrent de meilleures possibilités de réaliser des économies d'énergie que les installations existantes.

Les techniques « dures » peuvent comprendre l'installation d'une nouvelle technologie, des adaptations du procédé, des améliorations de l'échange de chaleur et des équipements secondaires. Une isolation thermique est installée sur les cuves et les tuyaux afin de permettre de réduire l'utilisation d'énergie, la dégradation des substances et les fluctuations de température du procédé.

Les centrales électriques indépendantes conventionnelles présentent des rendements énergétiques de seulement 35 – 40 % tandis que l'intégration énergétique et thermique à grande échelle dans les unités de production chimique permet d'obtenir des rendements énergétiques de 70 – 90 % [CEFIC, 1999 n°17]. Les procédés COGV peuvent également permettre d'améliorer ce rendement en donnant la possibilité d'envisager l'intégration énergétique au-delà des limites du site (par exemple transferts de chaleur vers d'autres sites – c'est ce qu'on appelle « l'écologie industrielle » : chauffage urbain, exportation de CO₂) [InfoMil, 2000 n°83].

Les techniques « douces », s'appuyant sur les systèmes de gestion environnementale, jouent également un rôle important. Elles comprennent l'attribution totale des coûts énergétiques à chaque procédé, le rapport interne d'utilisation/de rendement énergétique, la conduite externe de tests de performance et les audits énergétiques utilisant la méthode d'analyse Pinch™. La méthode d'analyse Pinch™ identifie dans un premier temps toutes les sources et les déperditions de chaleur dans un procédé, puis concilie les transferts de chaleur afin d'optimiser le rendement énergétique global. Par exemple, l'énergie générée par une réaction exothermique peut être transférée (directement ou indirectement) à un équipement ayant besoin de chaleur. Ces audits énergétiques doivent faire partie intégrante de toute décision de changement considérable du procédé.

Pour des raisons techniques ou économiques, il est possible que les niveaux les plus faibles d'énergie provenant du procédé ne puissent être utilisés. Cette énergie peut alors être évacuée dans l'environnement par les systèmes de refroidissement d'air et/ou d'eau. Cependant, les systèmes de refroidissement doivent être envisagés qu'en dernier recours pour le traitement des dégagements de chaleur.

5.7 Vibration

L'Article 2 de la Directive EC 96/61/EC définit également les vibrations comme des émissions. Il est possible d'utiliser une association de mesures primaires et secondaires pour réduire les vibrations, parmi lesquelles :

- * la sélection d'équipements à vibration faible (par exemple des machines à fonctionnement stable plutôt que vibrant, des compresseurs à vis plutôt que des compresseurs à piston)
- * des supports antivibratiles (par exemple pompes montées sur base caoutchouc)
- * la déconnexion entre les sources de vibration et les éléments environnants (par exemple bases séparées pour compresseur à piston et tuyaux connectés)
- * prise en compte, au moment de la conception, de la proximité de récepteurs potentiels (par exemple zones résidentielles).

5.8 Bruit

L'Article 2 de la Directive EC 96/61/EC définit également les bruits comme des émissions. Le bruit est une caractéristique constante dans les installations COGV, mais les problèmes spécifiques proviennent tout particulièrement d'équipements comme les compresseurs, les pompes, les torches et les purges de flux.

Il est possible d'utiliser une association de mesures primaires et secondaires pour réduire le bruit, parmi lesquelles :

- * prévention des nuisances sonores par une construction adaptée (par exemple prévention des vibrations à résonance)
- * absorbeur acoustique (par exemple pour les vannes de sécurité, les machines de combustion)
- * cabine de contrôle du bruit/ encapsulation des sources de bruit (par exemple compresseurs, centrifuges)
- * disposition des bâtiments permettant de réduire le bruit
- * prise en compte, au moment de la conception, de la proximité de récepteurs potentiels (par exemple zones résidentielles).

Le Tableau 5.17 fournit les valeurs cibles de l'Agence Suédoise de Protection de l'Environnement pour l'exposition externe au bruit, pour des installations nouvelles et existantes [SEPA, 2001 n°146].

Environnement proche	Niveau sonore équivalent en dBA			Valeur sonore maximale- Niveau, « RAPIDE »
	Jour (7h-18h)	Soirée (18h – 22h) Dimanches et congés (7h-18h)	Nuit (22h-07h)	Bruit nocturne instantané
Lieux de travail pour activités silencieuses	Installation nouvelle 60 Installation existante 65	Installation nouvelle 55 Installation existante 60	Installation nouvelle 50 Installation existante 55	-
Zones résidentielles et zones de loisirs à proximité de bâtiments résidentiels, d'écoles ou de lieux de soins.	Installation nouvelle 50 Installation existante 55	Installation nouvelle 45 Installation existante 50	Installation nouvelle 40 Installation existante 45	Installation nouvelle et existante 55
Zones de loisirs, de vie en extérieur, au sein desquels le sentiment de nature est important (2)	Installation nouvelle 40 Installation existante 45	Installation nouvelle 35 Installation existante 40	Installation nouvelle 35 Installation existante 40	Installation nouvelle et existante 50
1. Les exigences de respect nocturne doivent être appliquées aux locaux scolaires				
2. Uniquement lorsque le plan de zone les indique comme tel.				

Tableau 5.17 : Valeurs cibles pour les nuisances sonores industrielles externes, pour des installations nouvelles et existantes [SEPA, 2001 n°146]

Les points spécifiques de l'application des indications de la Suède en matière de bruit sont les suivantes [SEPA, 2001 n°146]:

- * Les valeurs cibles sont considérées conjointement avec les circonstances locales des installations individuelles, et les autorisations effectives peuvent être inférieures ou supérieures à ces valeurs.
- * Les valeurs concernant les "installations nouvelles" représentent l'objectif à long terme des installations existantes et s'appliquent aux installations existantes lorsqu'il est techniquement et économiquement possible de le faire.
- * Les valeurs cibles s'appliquent aux activités menées au cours d'une période complète (c'est-à-dire une journée, une soirée ou une nuit) et les niveaux sonores équivalents sont calculés au niveau même des activités lorsque les périodes sont inachevées.
- * Si le son émis comprend des impulsions répétitives (par exemple lorsqu'ils proviennent du rivetage, des transporteurs, du déchargement de ferraille, etc.) et/ou des alarmes sonores, le niveau sonore équivalent est inférieur de 5 dBA au niveau indiqué dans le Tableau ci-dessus.
- * L'expansion d'une unité de production ne doit pas avoir pour conséquence d'augmenter le niveau sonore dans toute l'installation.
- * Pour les installations existantes, il est nécessaire de procéder à des actions de réduction immédiate du bruit si l'une des valeurs cibles est dépassée de plus de 5 dBA.

La mesure des niveaux sonores, selon les indications de la Suède, comporte les exigences suivantes [SEPA, 2001 n°146] :

- * **Équipement** : Il convient de procéder aux mesures de niveau sonore à l'aide d'un dosimètre. Dans le cas où l'on utilise un dispositif de mesure de niveau sonore, il doit répondre aux exigences des normes CEI 179 (indicateur du niveau sonore de précision) et CEI 651 (type 1). Dans le cas où l'on utilise un indicateur de niveau sonore, son filtre-A doit être actif et le mode de mesure doit être en position « RAPIDE ». Le microphone doit être équipé d'une protection contre le vent.
- * **Conditions** : Les mesures doivent être réalisées dans la direction du vent, sous des vents dont la vitesse moyenne est inférieure à 5 m/s (pour des mesures à 10 m d'altitude). Dans le cas de vents dont la vitesse moyenne est inférieure à 2 m/s, les mesures doivent être effectuées de nuit, par temps clair. Pour les entreprises fonctionnant de façon continue, il est préférable d'effectuer les mesures la nuit. Le niveau sonore de fond doit être inférieur d'au moins 10 dBA au niveau provenant de l'établissement. Il est préférable, si possible, d'enregistrer le niveau sonore de fond en même temps. Dans certains cas, il

convient de procéder au calcul du niveau de fond, par exemple dans le cas d'un bruit de circulation routière.

* **Points de mesure.** Le niveau sonore doit être mesuré au niveau de points représentatifs dans les zones alentours de l'entreprise. Ces points doivent toujours comprendre les zones résidentielles proches, même si celles-ci et le site en question ne sont pas limitrophes. Il convient d'utiliser au minimum quatre points de mesure, respectant toutes les exigences s'appliquant aux mesures en champ libre. Les mesures doivent être effectuées à 1,5 m au-dessus du sol. Les réflexions acoustiques n'ont pas d'influence sur les mesures en champ libre. Les situations dans lesquelles une surface de réflexion présente un effet d'amortissement satisfaisant par rapport au son direct peuvent également être considérées comme des conditions de champ libre. Dans certaines conditions, les mesures de réflexion peuvent également être utilisées. Le contrôle d'une action de réduction appliquée à un bruit en particulier doit être mené grâce à la mesure du changement en matière d'émissions de son et non d'exposition au bruit.

5.9 Outils pour l'évaluation des techniques

La Directive IPPC exige une prise en compte des coûts/bénéfices dans la détermination des Meilleures Techniques Disponibles. Cependant, il est très difficile de définir des limites d'inclusion de coût supplémentaire car il s'agit d'une industrie très hétérogène. Les facteurs permettant d'évaluer si les coûts de réduction en matière d'environnement peuvent être supportés ou non par un secteur industriel sont les suivants [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°7] :

- au cours de certaines étapes du cycle d'activité, les entreprises du secteur génèrent un cash-flow considérable, tandis que durant d'autres périodes, elles peuvent faire face à des difficultés financières ou des déficits
- des facteurs spécifiques comme les fluctuations du taux de change pouvant affecter la rentabilité
- le fait de désigner les coûts environnementaux comme un pourcentage de la marge sur une seule année n'est donc pas significatif, étant donné qu'il convient d'établir une moyenne sur tout le cycle de l'activité
- les producteurs de marchandises ne peuvent pas passer les augmentations de coûts qui ne s'appliquent qu'à eux
- la position d'une entreprise sur la courbe des coûts directs détermine si elle rentre dans ses fonds ou si elle fait face à un épuisement des disponibilités au cours des périodes difficiles. En pratique, ceci a une influence considérable sur les décisions de fermeture et de retrait de l'activité prises par les entreprises.

Les paramètres classiques permettant d'évaluer la capacité d'un secteur à supporter des dépenses environnementales sont les bénéfices d'exploitation et les niveaux d'investissement. Les bénéfices d'exploitation pour l'industrie des produits de la chimie lourde dépendent beaucoup de la phase du cycle d'activité et du procédé, mais sont généralement compris entre 5 et 15 % du revenu brut. Si l'on néglige les acquisitions et expansions, l'investissement fixe varie entre 1 et 6 % des revenus bruts [Agence de l'Environnement (E&W), 1999 n°7].

Cependant, la nouvelle technologie de procédé et les nouvelles techniques de contrôle environnemental peuvent présenter des avantages financiers, en plus de l'amélioration des résultats en matière d'environnement. Certains changements de procédé considérables peuvent ne s'appliquer qu'aux nouvelles installations, mais les procédés existants peuvent également offrir des possibilités d'amélioration. La modification des procédés existants est souvent difficile du fait des caractéristiques techniques des équipements et des coûts de remodelage.

Il est souvent difficile d'identifier les techniques offrant les meilleures solutions d'un point de vue environnemental et économique. Un large éventail d'outils environnementaux a donc été mis au point pour faciliter cette prise de décision. Le BREF horizontal sur « les problèmes économiques et multimilieus » peut fournir des conseils supplémentaires. Une vue d'ensemble très utile des outils disponibles est également disponible dans [InfoMil, 2000 n°83], elle se résume selon les points suivants :

- * **Analyse des risques et modèles de dispersion :** pour évaluer l'impact des émissions ou des accidents simulés, sur l'environnement local.
- * **Méthodes d'analyse en chaîne :** pour analyser les polluants, les produits et les matières premières « du berceau à la tombe ». Ces méthodes incluent les Bilans Massiques (pour quantifier le débit de matière dans une installation ou une sous-unité de l'installation) et l'Analyse du Cycle de Vie (ACV)

(souvent combinée avec la comparaison de deux produits ou plus, mais également utilisée pour comparer différents procédés de production ou différentes techniques).

- * **Instruments de planification** : permettent de prévoir le futur impact environnemental potentiel d'une entreprise et de mettre une stratégie au point pour réduire cet impact (par exemple l'Evaluation de l'impact sur l'environnement (EIE) et le Plan environnemental de l'entreprise).

- * **Méthodes d'analyse économique** : pour appuyer l'évaluation économique des techniques de protection environnementale. Cette méthode inclut le calcul des coûts globaux de la technique (coût d'investissement, coût d'exploitation, etc.), le caractère raisonnable des ces coûts d'un point de vue général (valeurs de référence pour la rentabilité du coût) et le caractère raisonnable des coûts pour le secteur ou l'entreprise en question (capacité d'exécution). Parmi ces méthodes, on distingue la rentabilité du coût, l'estimation du prix de revient du cycle de vie et la méthode des prix virtuels (Shadow Prices).

- * **Méthodes de pondération environnementale** : pour comparer différents aspects environnementaux entre eux de façon transparente et « objective ». Toutes ces méthodes établissent une comparaison en utilisant un ensemble de facteurs de pondération qui découlent des éléments suivants : exigences de qualité environnementale, méthode Panel ou Delphi, Distance de cible ou Prix virtuels.

- * **Autres instruments** : Voici quelques uns des autres méthodes disponibles et permettant aux entreprises et aux services de délivrance des licences de prendre leur décision : Méthode Pinch Energie, Méthode Pinch Eau et Conduite de testes de performance.

5.10 Application des techniques à des installations existantes

La probabilité de construction de nouvelles grandes installations de COGV en Europe étant faible, l'amélioration environnementale dans le secteur est généralement obtenue par le remodelage (réorganisation) des installations existantes.

Dans tous les cas, il est nécessaire de procéder à une évaluation spécifique de la pertinence d'une technique pour le remodelage, mais de nombreuses techniques présentes dans ce BREF ont déjà été réadaptées aux installations de COGV avec succès, et donnent des résultats en matière d'environnement équivalents à ceux prévus dans les installations nouvelles. Voici une liste des obstacles techniques et de gestion les plus courants, rencontrés au sein des projets de réorganisation des installations existantes (voir article CEFIC [CEFIC, 2001 n°151] pour plus de détails). Ces points ne sont pas des prétextes pour éviter l'adoption de techniques d'amélioration en matière d'environnement mais représentent quelques facteurs généralement rencontrés lors d'une réorganisation :

- * une phase de définition de projet plus complexe et plus longue
- * prise en compte, au cours de la phase de conception, des répercussions sur tous les dispositifs existants.
- * études des dispositifs existants au cours de l'étape de conception technique détaillée pour définir l'emplacement exact de toutes les interfaces. Le facteur de disponibilité spatiale peut introduire des contraintes (par exemple équipement placé dans une structure élevée, parcours des tuyaux, besoin de déplacer certains dispositifs existants, construction de dispositifs temporaires)
- * précautions spéciales afin que les travaux puissent être menés en toute sécurité, sans dégât, même lorsque l'installation continue de fonctionner
- * profiter d'une fermeture planifiée (redressement) pour mener les travaux de construction qui ne peuvent être réalisés lorsque l'installation fonctionne normalement. Il est possible que ces événements pluriannuels dictent le planning de réorganisation.
- * fermeture plus longue ou plus tôt que prévue (avec des conséquences commerciales et financières)
- * le déclassement et le démantèlement d'équipements anciens, redondants.

En plus de l'objectif primordial d'amélioration des résultats environnementaux, le remodelage des installations peut être source d'autres avantages considérables. Certaines techniques offrent des retours économiques considérables sous la forme, par exemple, d'une augmentation de l'efficacité et des rendements ou de réductions des coûts, accompagnées d'économies d'énergie, d'eau et d'auxiliaires qui peuvent compenser les coûts d'investissement et d'exploitation du remodelage. Le remodelage peut également présenter des avantages concurrentiels en montrant aux acheteurs des produits et aux parties prenantes (par exemple actionnaires, communautés locales, organismes de régulation et groupes de défense de l'environnement) que l'entreprise a adopté une technologie de pointe.

L'expérience montre que la mise en place de nouveaux équipements dans des unités de production chimique existantes peut entraîner des coûts supplémentaires. Le Tableau 5.18 fournit l'exemple des

coûts de l'installation d'équipements classiques utilisés dans les procédés de COGV. Remarque : les termes « remodelage facile » et « remodelage compliqué » sont subjectifs et n'ont pas été définis.

Installation et connexion :	Coûts des opérations suivantes :							
		Achat (rappel)	Achat, édification et connexion	Démantèlement d'éléments existants	Investissement matériel	Conception technique basique et détaillée	Somme globale (1)	Pondération des coûts
d'une nouvelle pompe	Base	(100)	206	0	206	40	246	1,0
	remodelage facile	(100)	233	21	254	60	314	1,27
	remodelage compliqué	(100)	279	61	340	80	420	1,7
Cuve en acier au carbone (> 2m3)	Base	(100)	367	0	367	73	440	1,0
	remodelage facile	(100)	383	37	420	95	515	1,17
	remodelage compliqué	(100)	429	133	562	128	690	1,57
Echangeur de chaleur en acier au carbone	Base	(100)	310	0	310	60	370	1,0
	remodelage facile	(100)	322	32	354	76	430	1,16
	remodelage compliqué	(100)	355	90	445	105	550	1,48
Colonne en acier au carbone, éléments internes non compris	Base	(100)	345	0	345	70	415	1,0
	remodelage facile	(100)	362	35	397	91	488	1,18
	remodelage compliqué	(100)	425	112	537	123	660	1,59

(1) À l'exclusion du coût des licences, des fonds de prévoyance établis au cours de l'estimation du coût et des coûts financiers.

Tableau 5.18 : Comparaison des coûts d'installation et de connexion [CEPIC, 2001 n°151], avec l'aimable autorisation d'ATOFINA

Le coût global du projet (plutôt que les coûts des équipements individuels) inclut non seulement le prix du dispositif environnemental mais aussi les coûts d'investissement supplémentaires pour les tuyaux, la conception technique, les financements de constructions spécifiques, etc. Ces coûts additionnels peuvent représenter une part considérable (30 – 250 %) du prix du dispositif environnemental. Le Tableau 5.19 fournit des exemples de coûts supplémentaires pour des projets comportant de nombreuses techniques au point de rejet et techniques intégrées au procédé.

	Situation simple	Situation complexe
Installation nouvelle	+ 30 – 50 %	+ 50 – 100 %
Installation existante	+ 50 – 100 %	+ 100 – 250 %

Tableau 5.19 : Coûts d'investissement supplémentaires aux coûts basiques d'un investissement environnemental [InfoMil, 2000 n°83]

On peut utiliser un certain nombre de méthodes d'évaluation pour apprécier les techniques d'amélioration en matière d'environnement. L'évaluation économique au niveau de l'installation ou de l'entreprise comprend trois aspects importants, à savoir :

- * le calcul du coût de la mesure (coûts d'investissement, coûts d'exploitation, etc.), parfois également associé aux avantages environnementaux (rentabilité).
- * le caractère raisonnable des coûts, en général (valeurs de référence pour la rentabilité du coût)

Des informations supplémentaires sont disponibles dans le BREF sur « les problèmes économiques et multimilieux » [EIPPCB, Avant projet n°52]. Voici des exemples de méthodes d'analyse économique [InfoMil, 2000 n°83]:

- * **Rentabilité du coût :** La méthode de rentabilité du coût fournit un outil de standardisation du calcul des coûts d'investissement et d'exploitation et procède à des mesures dans différentes entreprises comparables. La méthode présente également l'amélioration environnementale pouvant être atteinte en

mettant en place la mesure. Les résultats sont exprimés en « € par tonne de polluant réduit ». Ainsi, la méthode indique directement les mesures les plus rentables.

* **Prix de revient du cycle de vie:** Le prix de revient du cycle de vie est un concept basique qui obéit aux méthodes de comptabilité analytique d'exploitation qui prennent en compte le cycle de vie d'un produit ou d'un procédé. Il existe types basiques de prix de revient du cycle de vie : le prix de revient du cycle de vie interne et le prix de revient du cycle de vie externe. Les méthodes de prix de revient du cycle de vie interne prennent uniquement en compte les coûts internes (par exemple tous les frais de l'entreprise). Les méthodes de prix de revient du cycle de vie externe prennent également en compte les coûts sociétaux (par exemple la valeur des monuments, des écosystèmes, des personnes). Les méthodes de prix de revient du cycle de vie interne sont généralement mieux acceptées et plus appliquées. Les méthodes de prix de revient du cycle de vie externe commencent juste à prendre de l'importance. Cependant, les méthodes de prix de revient du cycle de vie restent peu appliquées dans l'industrie des COGV.

* **Méthode des prix virtuels (Shadow Prices) :** La méthode des prix virtuels est une méthode d'analyse économique qui accorde la priorité aux mesures environnementales (ou ensembles de mesures). Elle s'appuie sur la présence d'objectifs environnementaux et sur l'hypothèse selon laquelle la société (et les entreprises) désire atteindre des objectifs environnementaux de la façon la plus rentable possible. Ainsi, les mesures les moins coûteuses sont prises en priorité. Le « prix virtuel » est le prix (par polluant unitaire) qui doit être payé pour mettre en place la dernière (et la plus coûteuse) des mesures nécessaires pour atteindre l'objectif environnemental fixé (cf. calcul des coûts marginaux). En utilisant les objectifs environnementaux, cette méthode prend en compte, de façon indirecte, les coûts sociétaux. Ceci produit un « critère de nature raisonnable » pour les investissements dans des mesures environnementales. Cette méthode est rarement appliquée dans l'industrie des COGV.

6 MTD (MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES) GENERIQUES

6.1 INTRODUCTION

Afin de bien comprendre ce chapitre et son contenu, le lecteur doit se référer à la préface du présent document et en particulier, à la cinquième partie de cette préface intitulée : "Comment comprendre et utiliser ce document". Les techniques et les niveaux d'émission et/ou de consommation associés ou les gammes de niveaux présentés dans ce chapitre ont été évalués par le biais d'un processus itératif qui comprenait les étapes suivantes :

- * identification des principaux problèmes environnementaux, pour ce secteur
- * étude des techniques les plus pertinentes pour répondre à ces problèmes
- * identification des meilleurs niveaux de performances environnementales sur la base des données disponibles dans l'Union Européenne et dans le monde
- * étude des conditions pour lesquelles ces niveaux de performances ont été obtenus, tels les coûts, les effets croisés et le niveau d'implication nécessaire dans la mise en oeuvre de ces techniques
- * sélection des meilleures techniques disponibles (MTD) et les niveaux d'émission et/ou de consommation associés pour ce secteur de façon générale, le tout conformément à l'Article 2(11) et à l'Annexe IV de la Directive.

Lavis du bureau européen de l'IPPC (prévention et réduction intégrées de la pollution) et les conclusions du groupe de travail technique (GTT) concerné ont joué un rôle-clé dans l'élaboration de chacune de ces étapes et dans la façon dont les informations sont présentées ici.

En se basant sur cette évaluation, les techniques et, autant que possible, les niveaux d'émission et de consommation associés à l'utilisation des MTD, sont présentées dans ce chapitre et ils sont considérées comme étant appropriées au secteur dans son ensemble tout en reflétant dans de nombreux cas les performances actuelles de certaines installations du secteur. Les niveaux d'émission ou de consommation "associés aux meilleures techniques disponibles" présentés dans ce chapitre, représentent les performances environnementales qui peuvent être atteintes en appliquant, dans ce secteur, les techniques décrites, tout en tenant compte de l'équilibre entre les coûts et les bénéfices inhérents à ces MTD. Toutefois, ces niveaux ne constituent pas des valeurs limites d'émission ou de consommation et ne doivent pas être compris comme tels. Parfois, il peut être techniquement possible d'obtenir de meilleurs niveaux d'émission ou de consommation, mais du fait des coûts impliqués et des effets croisés, ils ne sont pas considérés comme étant appropriés en tant que MTD pour le secteur dans son ensemble. Cependant, de tels niveaux peuvent être considérés comme étant justifiés dans des cas plus spécifiques, lorsque la protection environnementale le justifie..

Les niveaux d'émission et de consommation associés à l'utilisation des MTD doivent être envisagés en tenant compte de toutes les conditions de référence spécifiées (comme la durée moyenne).

Le concept de "valeurs associées aux MTD" décrit ci-dessus doit être distingué du terme "niveau réalisable" qui est utilisé dans l'intégralité de ce document. Lorsqu'un niveau est décrite comme "réalisable" par le biais d'une technique ou d'une combinaison particulière de techniques, cela implique que cette valeur peut être atteinte sur une longue période de temps dans une installation ou un processus correctement utilisé et entretenu

Dans certains cas, les données relatives aux coûts ont été fournies avec la description des techniques présentées dans les chapitres précédents. Cela donne une indication sur l'importance des coûts. Toutefois, le coût véritable de la mise en œuvre d'une technique dépendra fortement de la situation spécifique des taxes, charges et caractéristiques techniques entre autres de l'installation concernée. Il est impossible d'évaluer entièrement ces facteurs spécifiques pour chaque site dans ce document. En l'absence de données sur les coûts, des conclusions sur la viabilité économique des techniques sont extraites des observations sur les installations existantes.

Il est entendu que les MTD générales de ce chapitre sont un point de référence permettant d'estimer les performances actuelles d'une installation existante ou celles d'une nouvelle installation. De cette façon, elles aideront à déterminer les techniques appropriées "basées sur les MTD" à mettre en place sur l'installation ou à appliquer l'Article 9(8). Les nouvelles installations peuvent être conçues pour atteindre, voire dépasser, les niveaux de MTD généraux qui sont présentés ici. On considère également que les installations existantes peuvent adapter, voire dépasser, les niveaux de MTD généraux, sous réserve de l'applicabilité technique et du coût des techniques au cas par cas.

Les BREF ne fixent pas de normes juridiquement contraignantes, mais donnent des informations à l'intention des entreprises, des États membres et du grand public sur les niveaux d'émission et de consommation qu'il est possible d'atteindre en utilisant certaines techniques. Les valeurs limites appropriées pour chaque installation devront être déterminées en tenant compte des objectifs de la directive IPPC et des considérations locales.

Que sont les MTD génériques ?

Ce chapitre décrit les techniques considérées comme MTD pour les procédés du secteur des COGV dans leur ensemble, indépendamment du procédé ou du produit. Les MTD génériques ont été déterminées non seulement à partir des techniques décrites dans le Chapitre 5 de ce document mais également à partir de techniques appropriées, décrites dans les BREF horizontaux (en particulier dans le BREF traitant de la gestion et du traitement des eaux usées et des gaz résiduels).

La MTD applicable à un procédé COGV est déterminée en prenant en compte les trois niveaux de MTD disponibles, dans l'ordre de priorité suivant:

- * le procédé illustratif de la MTD (lorsqu'il existe),
- * la MTD générique du secteur COGV, et enfin
- * toute MTD horizontale pertinente (d'après, notamment, les BREFs concernant : la gestion et le traitement des eaux/gaz résiduels, le stockage et la manutention, le refroidissement industriel et la surveillance).

Ce chapitre décrit les éléments constitutifs des MTD génériques, à savoir les systèmes de gestion (Section 6.2), la prévention/ minimisation de la pollution (Section 6.3), le contrôle des polluants atmosphériques (Section 6.4), et des polluants dans l'eau (Section 6.5), et le contrôle des déchets et des résidus (Section 6.6). Il convient de noter que les valeurs obtenues avec une MTD générique en matière d'environnement ne seront pas identiques dans tous les procédés du secteur des COGV. De même, il est possible d'obtenir des résultats identiques en matière d'environnement en utilisant des MTD différentes.

6.2 Systèmes de gestion

La mise en place de systèmes de gestion efficaces et rationnels contribue pour une très large part à l'obtention de résultats élevés en matière d'environnement dans les procédés COGV. La démarche retenue comme MTD pour les systèmes de management environnemental consiste en une combinaison/sélection appropriée des techniques, suivantes:

Principes :

1. élaboration d'une stratégie environnementale par la direction générale de l'entreprise et engagement à suivre cette stratégie
2. Mise en place d'une organisation claire, permettant de garantir que les problèmes environnementaux sont entièrement intégrés par tous dans les processus de décision
3. Procédures ou règles de pratiques écrites concernant tous les aspects, importants pour la conception de l'installation, de son exploitation, de la maintenance, de la mise en service et de la fin de vie des unités
4. Audits internes permettant de faire le point sur l'application des actions menées en matière d'environnement et de vérifier leur conformité par rapport aux procédures, aux normes et à la législation
5. Pratiques comptables prenant en compte les coûts complets des matières premières (y compris l'énergie) et du traitement/de l'élimination des déchets
6. Planification financière et technique à long terme pour les investissements en matière d'environnement
7. Prise en compte de "l'Ecologie Industrielle", c'est-à-dire de l'impact du procédé sur l'environnement proche et les possibilités d'amélioration de l'efficacité et des résultats en matière environnementale.

Conception du procédé :

4. Examen des répercussions environnementales de toutes les matières premières, de tous les intermédiaires et des produits
5. Identification et caractérisation de toutes les émissions (connues et potentielles).
6. Traitements des déchets à la source (pour faciliter leur réutilisation et diminuer les rejets)

7. traitement des flux de déchet à la source (pour exploiter les flux de haute concentration/bas débit)
8. Installation de régulateurs de débit et de charge
9. Installation de systèmes de réduction supplémentaires (si nécessaires)
10. Prendre des dispositions pour permettre ou faciliter les techniques d'Exploitation du Procédé citées plus bas.

Exploitation du procédé :

1. Systèmes de contrôle (matériels et logiciels) du procédé de base et des équipements antipollution, permettant d'assurer un fonctionnement stable, un rendement élevé et de bonnes performances environnementales dans tous les modes opératoires;
2. Formation et sensibilisation des opérateurs aux problématiques environnementales;
3. Procédures permettant de réagir en cas d'événements anormaux;
4. Surveillance des procédés continus et des données de contrôle des paramètres environnementaux permettant de détecter des conditions d'exploitation anormales/ des émissions anormales, et la mise en place d'actions correctives garantissant un retour rapide à des conditions normales d'exploitation
5. Mise en place d'un système de surveillance et d'entretien préventifs et, si nécessaire, réactifs, pour optimiser les résultats des unités de production et des équipements
6. Étudier et évaluer le besoin de traitement des émissions provenant du matériel : de dépressurisation, de vidange, de purges et de nettoyage, utilisé dans les systèmes de réduction de la pollution de l'air et de l'eau.
7. Mise en œuvre d'un système de gestion des déchets comportant un programme de réduction des déchets afin d'identifier et de mettre en place des techniques permettant de réduire les émissions et la consommation de matière première.

6.3 Prévention et minimisation de la pollution.

La démarche de sélection des MTD applicables à l'industrie des COGV consiste, pour protéger tous les milieux naturels, à prendre en compte une série de techniques, en suivant la hiérarchie décrite ci-dessous :

- a) Eviter la formation des divers flux de déchets (gazeux, aqueux et solides) à travers le développement de procédés adéquats, en prévoyant notamment des étapes de réaction hautement sélective et des catalyseurs appropriés;
- b) Réduire les flux de déchets à la source par le biais de processus d'intégration des changements, des matières premières, du matériel et des procédures d'exploitation, en étant particulièrement attentif à l'étape de traitement final (pour éviter les pertes et la dégradation des produits finis) et faciliter les conditions d'exploitation.
- c) Recycler les flux de déchets en les réutilisant directement ou après traitement;
- d) Récupérer dans les flux de déchets tout ce qui peut être ré-utilisé;
- e) Traiter et éliminer les flux de déchets au moyen des techniques de traitement de fin de cycle.

La démarche "MTD" en ce qui concerne les procédés pour les nouvelles installations COGV et les modifications majeures de procédés existants, consiste en une combinaison/sélection appropriée des techniques suivantes:

1. Effectuer les réactions chimiques et les procédés de séparation en continu, dans des appareils fermés
2. Traiter les flux de purge continus provenant des appareils de fabrication selon la hiérarchie suivante: réutilisation, valorisation, combustion dans un équipement prévu pour réduire les rejets polluants dans l'air, combustion dans un équipement non spécialisé
3. Réduire le plus possible les consommations d'énergie et exploiter au maximum la valorisation énergétique
4. Utiliser des composés ayant une pression de vapeur faible ou la plus faible possible;
5. Prendre en compte les principes de la "Chimie Verte", décrits dans la Section 5.2.1.

S'agissant de la prévention et de la réduction des **émissions fugitives**, la démarche "MTD" consiste en une combinaison/sélection appropriée des techniques suivantes:

1. Un programme formel de Détection et Réparation sélective des Fuites (LDAR) qui permettra d'intervenir en priorité sur les points de fuite des tuyauteries et des appareils dont la correction assurera la plus forte baisse d'émissions par unité de coût;
2. Procéder à des réparations graduées sur les fuites des tuyauteries et des appareils: effectuer immédiatement les réparations mineures (sauf si cela n'est pas réalisable) sur une fuite supérieure à

un seuil minimum d'intervention et, si la fuite dépasse un seuil maximum, programmer une réparation intensive. Les débits de fuite correspondant aux seuils d'intervention dépendent des équipements concernés et du type de réparation.

3. Remplacer les équipements existants par des équipements plus performants, en cas de fuites importantes, impossibles à réduire;
4. Opter pour des installations nouvelles répondant à des critères rigoureux d'étanchéité aux émissions fugitives;
5. Dans le cas où un équipement existant est remplacé, ou un nouvel équipement est installé, la MTD consiste en :
 - **vannes** : vannes à faible taux de fuite avec double presse-étoupe ou équipement permettant des résultats de même niveau. Pour les activités d'exploitation dangereuses (en présence de substances toxiques par exemple), vannes à soufflet d'étanchéité ou équipement permettant des résultats de même niveau.
 - **pompes** : à double joint d'étanchéité avec barrière liquide ou gazeuse, ou pompes sans joint (à couplage magnétique ou à rotor scellé) ou équipement permettant des résultats de même niveau
 - **compresseurs et pompes à vide** : à double joint d'étanchéité avec barrière liquide ou gazeuse, ou pompes sans joint (à couplage magnétique ou à rotor scellé) ou des équipements à joint simple offrant des niveaux d'émissions équivalents, ou permettant des résultats de même niveau
 - **brides** : minimiser le nombre de brides, utiliser des joints efficaces;
 - **Évent** : monter des brides pleines, des capuchons ou des bouchons sur les raccords utilisés peu fréquemment ; utiliser un système de chasse en circuit fermé pour les points de prise d'échantillons liquides; pour les systèmes d'échantillonnage/ analyseurs, optimiser le volume et/ou la fréquence d'échantillonnage, minimiser la longueur des lignes de prélèvement ou l'installer une enceinte close .
 - **souppes de sûreté** : tenir compte de l'importance primordiale de la sécurité, prendre en compte les mesures de réduction (par exemple, disque de rupture en amont, système de contrôle des émissions atmosphériques dégagées).
6. Les mesures suivantes peuvent être adoptées, si nécessaire :
 - double isolation à tous les points présentant un risque élevé de fuite
 - éviter l'installation d'évent grâce à des modifications de la conception et du mode d'exploitation
 - maintenir fermés les systèmes de récupération des effluents et les réservoirs utilisés pour le stockage et le traitement des effluents
 - contrôler l'eau de refroidissement pour détecter une éventuelle contamination par des composés organiques
 - selon l'importance des fuites, baisser la pression sur les joints de compresseur et sur les purges (réseau fermé utilisé à basse pression) pour la réutilisation ou les déverses de torche
 - .

La démarche retenue comme MTD pour **le stockage, la manutention et le transbordement** consiste, en plus des indications du BREF sur le Stockage[EIPPCB, Avant projet n°49], en une combinaison/sélection appropriée des techniques, suivantes:

1. réservoirs à toit flottant extérieur avec joints secondaires (sauf pour les substances très dangereuses)
2. réservoirs à toit fixe avec toit flottant interne et joint périphérique (pour les liquides plus volatils)
3. réservoirs à toit fixe avec couverture de gaz inerte (si nécessaire, par mesure de sécurité)
4. stockage sous pression (pour les substances très dangereuses ou odorantes)
5. températures de stockage réduites au minimum. (Cependant, ceci peut avoir un impact sur la viscosité ou la solidification du ou des produits)
6. Appareils de contrôle et procédures pour éviter les trop-pleins;
7. système de rétention secondaire étanche ayant une capacité égale à 110 % de celle du plus gros réservoir de stockage;
8. récupération des COV rejetés par les purges (par condensation, absorption ou adsorption) avant recyclage ou destruction par combustion dans une centrale de production d'énergie ou dans un incinérateur ou par brûlage à la torche;
9. surveillance en continue des niveaux et des variations des volumes de liquide
10. tubulures de remplissage des réservoirs se prolongeant sous la surface du liquide;
11. remplissage par le bas afin d'éviter les projections;
12. dispositifs de récupération de vapeurs faisant passer la vapeur provenant du récipient rempli au récipient vidé
13. envoi des retours de purges vers un système de traitement approprié
14. instrumentalisation du bras de chargement pour détecter les mouvements anormaux;
15. raccords de flexibles auto-obturants/coupleurs s'ouvrant uniquement à au couplage (type "dry-break");

16. systèmes de blocage ou d'asservissement empêchant un mouvement accidentel ou le départ du véhicule.

La démarche retenue comme MTD pour prévenir et minimiser **l'émission de polluants dans l'eau** consiste en une combinaison/sélection appropriée des techniques suivantes:

- A. recenser tous les rejets aqueux produits et caractériser leurs qualités, leurs quantités et leurs variabilités; B. minimiser la consommation en eau en utilisant les techniques suivantes :
 - 1. utilisation de techniques "à sec" pour la génération de vide et le nettoyage 2. systèmes de nettoyage à contre-courant plutôt qu'à courant parallèle
 - 3. pulvérisation d'eau (plutôt que jet d'eau)
 - 4. circuits fermés pour les eaux de refroidissement
 - 5. couvrir l'installation pour réduire l'entrée d'eaux de pluie (dans le cas où ceci n'engendre pas de problème de santé ou de sécurité)
 - 6. outils de gestion de la consommation d'eau tenant compte de façon précise du prix de revient de l'eau
 - 7. mise en place de compteurs d'eau au sein du procédé pour identifier les zones de forte utilisation d'eau
- C. minimiser la pollution de l'eau du procédé par les matières premières, les produits finis ou les déchets en utilisant les techniques suivantes :
 - 1. les équipements de l'unité de production ainsi que les systèmes de récupération des effluents doivent être en matériaux anti-corrosion pour éviter les fuites et réduire la dissolution de métaux dans les eaux usées
 - 2. mise en place de systèmes de refroidissement indirects (sauf dans le cas où ceci est impossible pour des raisons de procédé)
 - 3. utilisation de matières premières et d'agents auxiliaires plus purs
 - 4. emploi d'additifs non toxiques ou de faible toxicité dans l'eau de refroidissement
 - 5. installation de réservoirs de stockage sur une surface dure en béton, de laquelle les liquides s'écoulent vers un réservoir de retenue
 - 6. matériel de nettoyage des déversements disposé aux points stratégiques de l'installation
 - 7. plan d'urgence en cas de déversement
 - 8. méthodes de nettoyage à sec
 - 9. vérification régulières des fuites et des systèmes pour réparation rapide
 - 10. récupération séparée des effluents contaminés du procédé, des égouts et des eaux contaminées des effluents contenant de l'huile minérale
 - 11. canalisations non contaminées
 - 12. mise en place de zones de confinement pour l'eau destinée à l'extinction des incendies
 - 13. surface dure en béton dans les zones de charge/ décharge, avec trottoir/ ralentisseurs (dos d'âne peu élevés pour ralentissement de la circulation), surface permettant l'écoulement des liquides vers un réservoir
 - 14. systèmes de récupération des effluents (tuyaux ou pompes) placés au-dessus du sol (en surface) ou dans des conduites accessibles pour l'inspection et les réparations, ou canalisations d'égout anti-fuite (par exemple avec soudure PEHD, PRV)
 - 15. réservoir tampon en amont de l'unité de traitement des effluents
- D. maximiser la réutilisation des eaux résiduelles;
 - 1. définir la qualité d'eau la plus faible pouvant être utilisée pour chaque activité du procédé
 - 2. identifier des options de réutilisation des eaux usées proportionnelles à la qualité des eaux usées
 - 3. réservoirs de stockage pour les eaux usées, permettant un équilibre entre les périodes de génération et les périodes de demande
 - 4. utiliser des séparateurs pour faciliter la récupération des matériaux non solubles dans l'eau.
- E. Maximiser la récupération/ rétention des substances provenant des liqueurs mères ne pouvant être réutilisées en optimisant les procédés, et notamment en améliorant le traitement final de la liqueur mère.

Il convient de porter une attention particulière à la prévention de la pollution des **eaux souterraines** La démarche "MTD" dans ce domaine est une combinaison/sélection appropriée des techniques suivantes:

- 1. réservoirs de stockage et installations de chargement/déchargement conçus de façon à prévenir les fuites et à éviter que les fuites ne polluent le sol et l'eau.
- 2. système de détection des trop-pleins (par exemple alarmes de niveau élevé et coupure automatique)

3. utilisation de sol en matière imperméable dans la zone du procédé, avec écoulement des liquides vers une cuve
4. pas de déversement intentionnel sur le sol ou dans les eaux souterraines
5. équipements de récupération dans les endroits où les fuites peuvent se produire (par exemple gouttières, puisards)
6. équipements et procédures visant à garantir le drainage complet du matériel avant ouverture
7. systèmes de détection des fuites et programme d'entretien pour toutes les cuves (en particulier les réservoirs souterrains) et tous les tuyaux d'écoulement
8. contrôle de la qualité des eaux souterraines

La MTD pour la prévention et la minimisation de la génération de résidus et de déchets consiste en :

1. la minimisation de la formation de déchets à la source
2. la minimisation de la formation de déchets inévitables
3. favoriser le recyclage des déchets.

La démarche "MTD" en ce qui concerne **l'utilisation rationnelle de l'énergie** est représentée par la combinaison/sélection appropriée des techniques suivantes:

1. optimiser l'économie d'énergie (par exemple par l'isolation thermique des équipements participant au procédé)
2. mettre en place des systèmes comptables permettant d'attribuer les coûts énergétiques pour chaque unité de production
3. Réaliser des bilans énergétiques fréquents
4. optimiser le recyclage des chaleurs produites aux niveaux inter-procédé et intra-procédé (et si possible, aussi en dehors du site) en conciliant les apports et les consommations de chaleur
5. n'utiliser les systèmes de refroidissement que lorsque le recyclage des sources d'énergie provenant du procédé a été entièrement optimisé
6. mettre en place des systèmes de cogénération, sous réserve de leur viabilité économique et technique

En ce qui concerne la prévention et la minimisation **du bruit et des vibrations**, les MTD consistent en la combinaison/sélection appropriée des techniques suivantes:

1. prise en compte, au moment de la conception, de la proximité de « récepteurs » potentiels
2. sélection d'équipements dotés de niveaux de bruit et de vibrations faibles
3. mise en place de supports antivibrations pour les équipements du procédé
4. pas de connexion entre les sources de vibration et les éléments environnants
5. mise en place amortisseurs de bruit ou d'isolation phonique des sources de bruit
6. procéder à des enquêtes périodiques sur les niveaux sonores et les vibrations.

6.4 Réduction des polluants atmosphériques

Les MTD pour réduire les émissions de polluants dans l'atmosphère (comme indiqué dans les Sections 6.2 et 6.3) sont décrites ci-dessous..

La sélection d'une MTD adaptée à un cas précis exige de prendre en compte de nombreux paramètres. Ces paramètres sont décrits en détail dans le Le BREF horizontal CWW , cependant les plus importants sont les suivants :

- * Débit de gaz (valeur moyenne, plage, taux de variation)
- * types de polluant et concentrations au point d'entrée (valeur moyenne, plage, taux de variation)
- * présence d'impuretés (par exemple, vapeur d'eau, poussière, substances corrosives)
- * concentration autorisée au point de sortie
- * Sécurité
- * dépenses d'investissement et de fonctionnement (moins les coûts attribués à la récupération des substances/de l'énergie)
- * Schéma des installations
- * Disponibilité des utilités

Selon ces paramètres, les MTD générique pour la réduction des polluants atmosphériques se décline en combinant/sélectionnant de façon appropriée les techniques indiquées dans le Tableau 6.1 (pour les COV) et le Tableau 6.2 (pour les autres polluants atmosphériques). Si les concentrations de polluants à l'entrée

sont élevées ou si les systèmes de récupération/de réduction ont un rendement plus faible, il peut être nécessaire d'employer une combinaison de techniques permettant d'atteindre les niveaux d'émissions associés aux MTD.

Technique	Valeurs associées aux MTD ⁽¹⁾	Remarques
Séparation membranaire sélective	Taux de performance : 90 à 99,9 % COV < 20 mg/m ³	Limites d'application 1 ->10g COV/m ³ Le rendement peut être altéré en présence, par exemple, de produits corrosifs, de gaz poussiéreux ou de gaz proches de leur point de rosée.
Condensation	Condensation : Taux de performance 50 à 98 % + dépollution complémentaire Cryocondensation : ⁽²⁾ Taux de performance 95 à 99,95 %	Limites d'application: débit 100 à 100 000 m ³ /h, 50 à 100 g COV/m ³ . Pour la cryocondensation: débit 10 à 1 000 m ³ /h, 200 à 1 000 g COV/m ³ , 20 mbar à 6 bar
Adsorption ⁽²⁾	Taux de performance 95 à 99,95 %	Limites d'application pour l'adsorption avec régénération: débit 10 à 1 000 m ³ /h, 200 à 1 000 g COV/m ³ , 20 atm. Adsorption sans régénération: débit 10 à 1 000 m ³ /h, 0,01 à 1,2 g COV/m ³
Lavage ⁽²⁾	Taux de performance 95 à 99,9 %	Limites d'application: débit 100 à 50 000 m ³ /h, 0,3 à 5g COV/m ³ .
Incinération thermique	Taux de performance 95 à 99,9 % COV ⁽²⁾ < 1 à 20 mg/m ³	Limites d'application débit 1000 à 100 000 m ³ /h, 0,2 à >10 g COV/m ³ . La plage de 1 à 20 mg/m ³ est basée sur les seuils d'émission et sur les valeurs mesurées. Les incinérateurs thermiques à régénération ou à récupération peuvent avoir un taux de performance inférieur à 95-99 % mais peuvent arriver à des niveaux <20 mg/Nm ³ .
Oxydation catalytique	Taux de performance 95 à 99 % COV < 1 à 20 mg/m ³	Limites d'application: débit 10 à 100 000 m ³ /h, 0,05 à 3 g COV/m ³ .
Torchage	Torches au niveau du sol > 99 % Torches hautes > 99,5 %	

3. Sauf mention contraire, les concentrations se rapportent aux moyennes journalières de mesures de 30 minutes, faites dans les conditions de référence sur gaz sec au point de rejet, à 0 °C, 101,3 kPa, et pour une teneur en oxygène de 3 % volume (teneur en oxygène de 11 % volume en cas d'oxydation catalytique/thermique).

4. La technique a des effets de pollution multimilieu qui doivent être pris en compte.

Tableau 6.1 : valeurs associées aux MTD pour la récupération/réduction des COV

Polluant	Technique	Valeurs associées aux MTD ⁽¹⁾	Remarques
Particules	Cyclone	Taux de performance 95 %	Dépend fortement de la granulométrie. N'est normalement considéré comme une meilleure technique qu'en combinaison avec une autre technique (par exemple, précipitateur électrostatique, filtre à manches).
	Précipitateur électrostatique	5 à 15 mg/Nm ³ Taux de performance : 99 à 99,9 %	Chiffres basés sur l'utilisation de la technique dans des secteurs industriels différents (autres que COGV). Les performances dépendent très fortement des propriétés des particules.
	Filtre en tissu	< 5 mg/Nm ³	
	Filtre antipoussières à deux étages	~ 1 mg/Nm ³	
	Filtre céramique	< 1 mg/Nm ³	
	Filtre absolu	< 0,1 mg/Nm ³	
	filtre HEAF (high efficiency air filter)	Taux de performance jusqu'à 99 % pour les gouttelettes et les aérosols	
	Déviscuteur	Taux de performance jusqu'à 99 % pour les poussières et les aérosols	
Odeurs	Adsorption Biofiltre	Taux de performance : 95 à 99 % pour les odeurs et pour certains COV	Limites d'application : 10 000 à 200 000 ou/Nm ³
Dioxyde de soufre et gaz acides	Lavage à la chaux	Taux de performance: 90 à 97 % SO ₂ < 50 mg/Nm ³	Limites d'application pour le SO ₂ < 1 000 mg/m ³ dans le gaz brut.
	Epurateurs	HCl ⁽²⁾ < 10 mg/Nm ³ HBr ⁽²⁾ < 5 mg/Nm ³	Concentrations basées sur les seuils autorisés en Autriche
	Injection de sorbant semi-sec	SO ₂ < 100 mg/Nm ³ HCl < 10 à 20 mg/Nm ³ HF < 1 à 5 mg/Nm ³	Limites d'application pour le SO ₂ < 1 000 mg/m ³ dans le gaz brut.
Oxydes d'azote	RSNC	Taux de performance 50 à 80 % NO _x	
	RSC:	Taux de performance 85 à 95 % NO _x < 50 mg/m ³ . Ammoniac < 5 mg/m ³	Le taux de performance peut être plus élevé lorsque l'effluent gazeux a une forte concentration en hydrogène.
Dioxines	Traitement primaire + adsorption sur catalyseur 3 lits	< 0,1 ng TEQ/Nm ³	La formation de dioxines dans le procédé doit être évitée autant que possible.
Mercure	Adsorption	0,05 mg/Nm ³	0,01 mg/Nm ³ mesuré dans une unité d'incinération de déchets en Autriche dotée d'un filtre à charbon actif.
Ammoniac et amines	épurateur (laveur de gaz)	< 1 à 10 mg/Nm ³	Épurateur à l'acide.
Sulfure d'hydrogène	Absorption (épurateur à médium basique)	1 à 5 mg/Nm ³	L'absorption du H ₂ S est de 99 %+. Une autre option est l'absorption dans un épurateur à l'éthanolamine, suivie de la récupération du soufre.

3. Sauf mention contraire, les concentrations se rapportent aux moyennes journalières de mesures de 30 minutes, faites dans les conditions de référence sur gaz sec au point de rejet, à 0 °C, 101,3 kPa, et pour une teneur en oxygène de 3 % volume.

4. Valeurs moyennes journalières en conditions normalisées. Les valeurs sur une demi-heure sont HCl < 30 mg/m³ et HBr < 10 mg/m³

Tableau 6.2 : valeurs associées aux MTD pour la réduction des autres polluants atmosphériques émis par les procédés COGV

Il existe potentiellement un grand nombre et une grande variété de substances pouvant être émises dans l'atmosphère lors des procédés du secteur des COGV. Ces substances ont des caractéristiques extrêmement différentes en termes de toxicité, de capacité de réchauffement global, de création d'ozone photochimique, d'appauvrissement de l'ozone stratosphérique, etc. Leurs caractéristiques déterminent le niveau et le type de MTD à utiliser (par exemple les substances présentant des risques de dommages environnementaux élevés justifient une prévention et un contrôle plus coûteux).

Plusieurs systèmes de classification sont utilisés dans l'évaluation des caractéristiques des substances. Malheureusement, même si de nombreux États Membres possèdent leurs propres systèmes, il n'existe pas de classification des polluants atmosphériques universellement appliquée en Europe. Le développement d'un système de classification commun représente une tâche extrêmement lourde et dépasse le cadre de l'échange d'informations organisé pour le secteur des COGV.

Les niveaux d'émissions relatifs aux MTD présentés ci-dessous n'ont pas été déterminés d'après la procédure standard utilisée dans les autres BREF, mais d'après le système de classification soumis par un des États Membres. La classification NeR des Pays-Bas est utilisée dans le Tableau 6.3 car elle comporte des niveaux relatifs aux MTD compatibles avec un niveau élevé de protection de l'environnement.

La classification NeR n'est qu'un exemple de bonne pratique. Le TWG sur les COGV indique qu'il existe d'autres systèmes de classification, qu'on peut utiliser pour fixer les niveaux d'émissions atmosphériques associés aux MTD. Les autres systèmes de classification sont résumés dans l'Annexe VIII.

Il convient de noter plusieurs points concernant le système de classification néerlandais

- * La classification est basée la toxicité pour l'homme et sur l'impact environnemental, mais également sur la capacité technique et financière à réduire le polluant. D'autres facteurs (comme par exemple le rendement énergétique, les changements de climat à l'échelle planétaire) ont pu être pris en compte de façon moins détaillée
- * La classification NeR est basée sur la norme allemande TA-Luft
- * Le système de classification est régulièrement révisé et certains détails peuvent être modifiés.

Catégories **	Solutions possibles fondées sur les MTD (liste non exhaustive)	Niveaux d'émission associés aux MTD (mg/Nm3)***	Seuil(kg/h)
Substances extrêmement dangereuses			
Dioxines & furannes	Porcédé intégré : bonnes conditions opératoires, charge de départ/combustible faiblement chargés en chlore.	0,1(ng/Nm3 I-TEQ)	Pas de seuil
BPC	Dépollution en fin de cycle: charbon actif, filtre en tissu catalytique, incinérateur.	0,1**** (ng/Nm3 PCB-TEQ)	Pas de seuil
Particules			
Particules	Si la filtration n'est pas possible, "jusqu'à 25" s'applique Si la filtration n'est pas possible, "jusqu'à 50" s'applique	10 – 25 10 - 50	≥ 0,5 < 0,5
Substances cancérogènes*			
Σ C1	Incinérateur, épurateur, filtre absolu, charbon actif.	0,1	0,0005
Σ C1 + C2		1,0	0,005
Σ C1 + C2 + C3		5,0	0,025
Substances organiques (gaz/vapeurs)*			
Σ gO1	Incinérateur, charbon actif (avec régénération), unité de récupération des vapeurs	20	0,1
Σ gO1 + gO2		100	2,0
Σ gO1+ gO2 + gO3		100 -150	3,0
Substances organiques (solides)*			
Σ sO1	Si la filtration n'est pas possible, "jusqu'à 25" s'applique Si la filtration n'est pas possible, "jusqu'à 50" s'applique	10 – 25 10 - 50	≥ 0,1 < 0,1
Σ sO1 + sO2	Si la filtration n'est pas possible, "jusqu'à 25" s'applique Si la filtration n'est pas possible, "jusqu'à 50" s'applique	10 – 25 10 - 50	≥ 0,5 < 0,5
Σ sO1 + sO2 + sO3	Si la filtration n'est pas possible, "jusqu'à 25" s'applique Si la filtration n'est pas possible, "jusqu'à 50" s'applique	10 – 25 10 - 50	≥ 0,5 < 0,5
Substances inorganiques (gaz/vapeurs)			
gI1	Il existe de nombreuses solutions différentes (épurateur chimique, épurateur basique, charbon actif, etc.)	1,0	0,01
gI2		5,0	0,05
gI3		30	0,3
gI4	Laveur acide/basique, RNCS, RCS, injection de chaux.	200	5
Substances inorganiques (solides)*			
Σ sI1	Filtre à manches, épurateur, précipitateur électrostatique	0,2	0,001
Σ sI1 + sI2		1,0	0,005
Σ sI1 + sI2 + sI3		5,0	0,025
* La règle de la valeur cumulée s'applique (c'est-à-dire que le niveau d'émission donné correspond à la somme des substances de la catégorie considérée et des substances de la catégorie inférieure).			
** La classification détaillée de substances est donnée dans l'Annexe VIII : Systèmes de classification des États membres pour les émissions dans l'air.			
*** Le niveau d'émission s'applique seulement lorsque le seuil massique (des émissions non traitées) est dépassé. Les niveaux d'émission se rapportent aux moyennes sur une demi-heure en conditions normales (gaz sec au point de rejet à 0 °C et 101,3 kPa). La concentration d'oxygène n'est pas définie dans le NeR mais correspond habituellement à la concentration effective en oxygène (pour les incinérateurs, 11 % d'O ₂ en volume peut être acceptable).			
**** Les niveaux pour les PCB sont donnés ici en TEQ. Pour les facteurs à prendre en compte pour calculer ces niveaux, voir l'article "Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife", Van den Berg et al., Environmental Health Perspectives, Volume 106, n° 12, décembre 1998.			

Tableau 6.3 : niveaux d'émission dans l'air associés aux MTD pour les purges des procédés COGV

La MTD pour le brûlage en torche consiste en :

- * minimiser le besoin d'éliminer les hydrocarbures par le circuit de la torche grâce à une bonne conception de l'unité de production (opérateurs expérimentés, entretien adapté).
- * Le choix entre torche au niveau du sol et torche haute est basé sur des considérations de sécurité, il n'existe donc pas de MTD.
- * Lorsque la torche haute est choisie, les MTD sont d'utiliser des brûleurs pilotes à flamme permanente avec contrôle de la veilleuse, de réaliser un mélange efficace (en général par injection de vapeur), de procéder à un contrôle automatique du débit d'hydrocarbures et de prévoir une télésurveillance par circuit fermé de télévision
- * Les taux de performances sont: > 99 % pour les torches hautes et > 99,5 % pour les torches basses.

Concernant les **four de traitement**, la MTD est la chauffe au gaz avec utilisation de brûleurs bas NO_x. Cette technique permet d'arriver à des émissions associées de 50 à 100 mg/Nm³ (en moyenne horaire) pour les installations nouvelles ou existantes. Les valeurs situées dans la fourchette haute de la plage montrent l'effet négatif des températures élevées (préchauffage de l'air) et des combustibles riches en

hydrogène. Dans certaines situations exceptionnelles, lorsque qu'une modification des équipements est difficile, la MTD peut correspondre à des émissions pouvant atteindre 200 mg/Nm³.

La démarche MTD pour les **autres unités de combustion** (chaudières de production de vapeur, turbines à gaz, etc.) sont décrites dans le BREF traitant des Grandes Installations de Combustion [EIPPCB, Avant projet n°127 BREF GIC].

Les émissions de dioxyde de carbone sont directement liées à la consommation d'énergie et à la teneur en carbone des combustibles utilisés. Pour ce qui est des **émissions de dioxyde de carbone**, la MTD est l'utilisation rationnelle de l'énergie, mais le passage aux combustibles à faible teneur en carbone (riches en hydrogène) ou aux combustibles non fossiles durables peut également être considéré comme MTD.

6.5 Réduction des polluants de l'eau.

Les MTD suivantes, appliquées aux polluants de l'eau suppose l'optimisation des MTD pour la gestion environnementale et la prévention/minimisation en matière d'impact sur l'environnement (comme indiqué dans les Sections 6.2 et 6.3). Les MTD pour la réduction des polluants de l'eau sont les suivantes :

* Les flux d'eaux usées contenant des métaux lourds, des composés toxiques ou organiques non biodégradables (caractérisés par des rapports DCO/DBO élevés) sont traités ou récupérés séparément. Les flux individuels d'eaux usées contenant des composés organiques toxiques ou inhibiteurs ou présentant une faible biodégradabilité sont traités séparément, par exemple par oxydation (chimique), par adsorption, filtration, extraction, stripping (vapeur), hydrolyse (pour améliorer la biodégradabilité) ou par prétraitement anaérobie. Les effluents provenant de flux individuels d'eaux usées sont déversés dans une unité de traitement biologique combiné pour faire l'objet de traitements supplémentaires. Les métaux et métaux lourds, en particulier, sont traités comme des flux individuels de déchets avant d'être mélangés à des flux ne contenant pas de métaux. Les valeurs d'émissions associées aux MTD (en moyenne journalière) dans le traitement des flux individuels de déchets sont les suivants :

Hg:	0,05 mg/l
Cd:	0,2 mg/l
Cu, Cr, Ni, Pb:	0,5 mg/l
Zn, Sn:	2 mg/l

* Les flux d'eaux résiduelles organiques ne contenant pas de métaux lourds, ni de composés organiques toxiques ou non biodégradables, sont potentiellement adaptés pour un traitement biologique (sous réserve de l'évaluation de la biodégradabilité de l'effluent, des effets inhibiteurs, des effets de détérioration des boues, de la volatilité et de la teneur en polluants résiduels).

En général, un traitement biologique combiné peut permettre d'atteindre une DBO de l'effluent inférieure à 20 mg/l (en moyenne journalière). Ces unités de traitement sont en général constituées d'une unité de traitement biologique à faible charge. Dans le cas d'un traitement par boues activées, la charge en DCO est ≤ 0,25 kg DCO/kg de boue (solide sec) / jour.

Il est difficile de décrire les niveaux d'émissions qu'il est possible d'atteindre et qui s'appliquent à tous les procédés de production de COGV étant donné que les caractéristiques des eaux usées sont fortement influencées, entre autres, par les procédés utilisés, la variabilité d'exploitation du procédé, la consommation d'eau, les mesures de contrôle à la source et l'importance du prétraitement. Néanmoins, d'après l'expertise du TWG, les niveaux d'émission associés à l'utilisation d'une MTD sont les suivants :

Paramètre	Valeurs associées aux MTD (en moyennes journalières)
DCO	30 à 125 mg/l ⁽¹⁾
AOX	< 1 mg/l ⁽²⁾
Azote total	10 à 25 mg/l ⁽³⁾
<p>(1) La limite inférieure de cette plage est déterminée par des valeurs comprises entre 30 et 45 mg/l pour les effluents à Oléfines Inférieures. Les données concernant les Oléfines Inférieures ont été extrapolées à partir des données du COT et recalculées à partir de la contribution, en pourcentage, à une STEP centrale.</p> <p>(2) La plupart des procédés de COGV peuvent atteindre une valeur d'AOX inférieure à 1 mg/l. Dans quelques cas précis, comme lors du procédé chlorohydrine, on peut atteindre une plage de 1 à 5 mg/l en AOX. Le CEFIC a indiqué que l'expérience en matière d'utilisation d'AOX n'était pas appropriée et qu'elle ne permettait pas de déterminer un niveau associé aux MTD. Si les EOX sont utilisés en remplacement des AOX, il convient de noter que les méthodes d'analyse se concentrent sur des groupes différents d'hydrocarbures halogénés et qu'aucune corrélation n'existe entre les AOX et les EOX, à part le fait que les AOX sont > ou >> aux EOX.</p> <p>(3) Le chiffre exact dépend en grande partie des procédés utilisés et du type de système de traitement biologique (extraction de l'azote).</p>	

Tableau 6.4 : Valeurs associées aux MTD pour les émissions dans l'eau

6.6 Réduction des déchets et résidus.

Les MTD suivantes, appliquées aux déchets et aux résidus suppose l'optimisation des MTD pour la gestion environnementale et la prévention/minimisation en matière d'impact sur l'environnement (comme indiqué dans les Sections 6.2 et 6.3). La MTD pour les **catalyseurs** consiste en la régénération/réutilisation de celui-ci, et une fois le catalyseur consommé, la récupération des métaux précieux par mise en décharge du support du catalyseur.

- * La MTD pour les **médias de purification usés** est, si possible, la régénération ; dans le cas contraire, la mise en décharge ou l'incinération.
- * La MTD pour les **résidus des procédés organiques** est, si possible, de maximiser leur utilisation comme intermédiaires ou comme combustibles ou, sinon, de les incinérer dans des conditions adaptées.
- * La MTD pour les **réactifs épuisés** est de maximiser la récupération ou l'utilisation comme combustibles ou, sinon, d'incinérer dans des conditions adaptées.

7 PROCÉDE ILLUSTRATIF : LES OLÉFINES INFÉRIEURES

Le sous-secteur des oléfines "inférieures" est illustré par le procédé de craquage. La demande mondiale en oléfines "inférieures" (éthylène, propylène, butènes et butadiènes) est supérieure à la demande de n'importe quel autre produit chimique, mais en raison de leur réactivité élevée, les oléfines "inférieures" ne sont présentes que dans des concentrations très basses dans le pétrole brut. Il est donc nécessaire de "craquer" les hydrocarbures saturés en hydrocarbures insaturés en utilisant le procédé de craquage catalytique industriel ou le procédé de craquage à la vapeur.

7.1 Informations générales

Les oléfines "inférieures" représentent une catégorie de substances très importante pour l'industrie chimique et sont la charge d'alimentation de base pour la plupart des fibres plastiques, des polymères et des fibres synthétiques. Les dérivés d'oléfinés se trouvent dans les habits, les tissus ménagers et d'ameublement, les tapis, les ustensiles de cuisine, les pièces détachées des véhicules, les avions, les ordinateurs, les peintures, les dissolvants, les produits de beauté et les produits pharmaceutiques.

L'éthylène est un produit de base très important pour l'industrie chimique organique et sa gamme de dérivés est décrite à la figure 7.1. Plus de 50 % d'éthylène sont employés dans la production du polyéthylène, mais l'éthylène est aussi particulièrement important dans la production du polystyrène (via l'éthylbenzène et le styrène), du glycol (via l'oxyde d'éthylène), de l'acétate de vinyle (via l'acétaldéhyde et l'acide acétique) et du PVC (via le 1,2-dichloroéthane et le chlorure de vinyle).

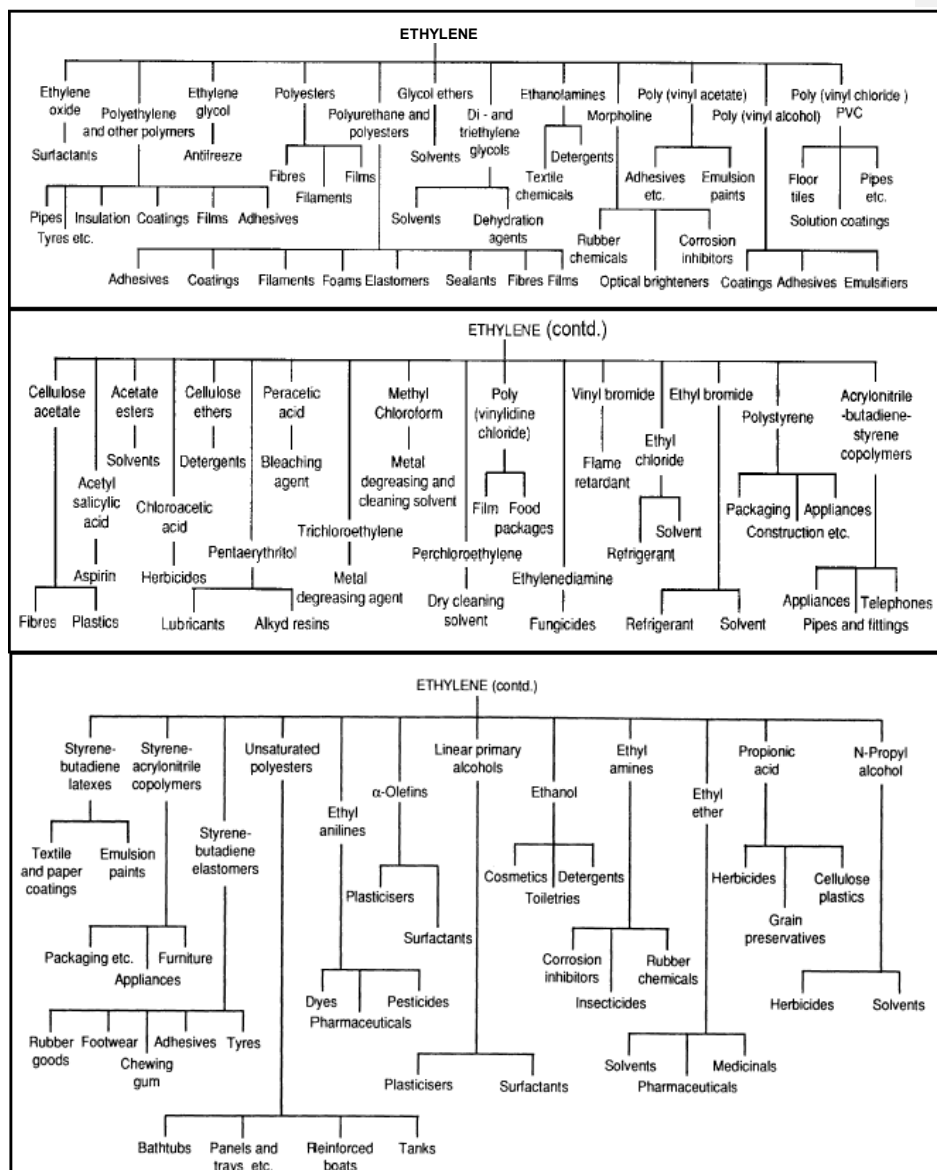


Figure 7.1 : utilisations de l'éthylène
[EC DGXI, 1993 n°8]

Plus de 50 % de **propylène** sont employés pour produire le polypropylène. D'autres produits importants incluent les esters acryliques (via l'acide acrylique), le phénol et l'acétone (via le cumène), les fibres d'acrylonitrile, le butanol et l'éthylhexanol (via le butyraldéhyde), et le glycol (via l'oxyde de propylène).

Environ 47 % de **butadiène** sont employés pour produire les caoutchoucs et les latex de styrène/butadiène. La production du caoutchouc de polybutadiène, notamment le caoutchouc EPDM (monomère d'éthylène et de propylidène) qui est produit à partir de l'hexadiène 1,4 en utilise 27 %. Le butadiène est aussi utilisé pour la production de l'adiponitrile – un précurseur dans la production du nylon.

7.1.1 Capacité de production

La capacité de production nominale totale d'**éthylène** dans les Etats membres de l'Union européenne s'élève à 20 millions de tonnes par an, ce qui représente environ 25 % des réserves mondiales. La capacité de production européenne d'éthylène a augmenté de 5 millions de tonnes au cours des 10 dernières années, mais seulement quatre nouvelles installations de craquage (craqueurs) ont été construites durant cette période. L'augmentation de la capacité de production a été due en grande partie à l'extension et à l'optimisation des unités existantes et l'utilisation de 93 % de la capacité de production traduit parfaitement ce développement [CEFIC AEPP, 1998 n°15]. Les Etats membres ont construits 50 craqueurs dans 39 sites différents (voir Tableau 7.1).

La capacité de production de **propylène** en Europe occidentale s'élevait à 14,5 millions de tonnes en 1987 avec une production réelle de 12,6 millions de tonnes. Environ 9,6 millions de tonnes était produites dans des vapocraqueurs, la différence ayant été récupérée des fractions de raffinerie. De façon générale, la croissance des dérivés de propylène a dépassé celle de l'éthylène, ce qui a contribué à une hausse de 4,5 % du marché du propylène durant les 10 dernières années. La production annuelle du **butadiène** en Europe occidentale est de 2 millions de tonnes, ce qui représente une utilisation de l'appareil productif de 85 %.

Au cours des 5 années à venir, il est prévu une augmentation annuelle de la production d'éthylène d'environ 2,4 % et de la demande en propylène de 3,9 %. Cette situation provoquera un déséquilibre entre l'offre et la demande concernant ces deux produits, qui pourrait se traduire par un déficit dans l'offre de propylène.

7.1.2 Charges d'alimentation

En Europe occidentale, le naphta liquide (issu du raffinage du pétrole brut) est de loin la matière première la plus importante et représente 73 % de la production d'éthylène. D'autres charges d'alimentation sont moins importantes en Europe occidentale mais l'éthylène est aussi un dérivé du gasoil (10 %), du butane (6 %), de l'éthane (5 %), du propane (4 %) et d'autres produits (2 %).

Les charges d'alimentation liquides sont prédominantes en Europe car elles sont relativement nombreuses et faciles à transporter. Il n'est pas essentiel d'implanter les usines d'éthylène à proximité d'une source d'utilisation appropriée mais le fait de pouvoir les intégrer avec des usines utilisant des produits dérivés est souvent un avantage. En effet l'organisation de la chaîne de demande joue un rôle essentiel dans la valeur totale des affaires. Le craquage du gasoil peut être réalisé dans les usines, qui sont proches des raffineries ou intégrées à celles-ci.

Les installations qui utilisent le gaz comme charge d'alimentation sont moins nombreuses en Europe car il est rarement disponible économiquement. L'éthane est extrait à partir du gaz naturel par liquéfaction cryogénique et il existe peu d'installations en Europe qui présentent une concentration de gaz suffisamment importante pour permettre une relance économique (avec un accès aux pipelines des champs pétroliers et gazifères de la Mer du Nord par exemple). Il est également difficile de transporter l'éthane car le transport exige des bateaux frigorifiés spéciaux ou des systèmes de pipeline à haute pression. Certaines usines européennes possèdent un degré de flexibilité qui leur permet de transformer le GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié), mais qui est toutefois limité par les différentes configurations physiques des craqueurs alimentés par des éléments gazeux ou liquides.

Aux Etats-Unis, et plus particulièrement dans le Golfe du Mexique, la plupart des craqueurs utilisent plutôt des charges d'alimentation gazeuse que le naphta, et bénéficient avec satisfaction à la fois des faibles coûts des immobilisations et des charges d'exploitation. Cet avantage peut être érodé par les prix bas du pétrole et par la valeur croissante des coproduits, en particulier du propylène. Aux Etats-Unis, les coûts de la main-d'œuvre et des utilités sont aussi moins élevés qu'en Europe et il existe plus d'infrastructures de pipeline implantées permettant l'acheminement d'oléfines jusqu'aux usines dérivées en éliminant le coût du transport.

Pays	Emplacement	Opérateur	Nombre de craqueurs	Capacité (kt/an éthylène)
Autriche	Schwechat	OMV	1	345
Belgique	Anvers	FAO	3	1050
	Anvers	BASF	1	670
Pays-Bas	Geleen	DSM	2	1100
	Moerdijk	Shell	1	650
	Terneuzen	Dow	2	1100
Finlande	Kulloo	Borealis	1	290
France	Berre	Montell/Elenac	1	420
	Carling	Elf Atochem	2	480
	Dunkerque	Copenor	1	350
	Feyzin	AP Feyzin	1	240
	Gonfreville	Elf Atochem	1	480
	Lacq	Elf Atochem	1	75
	Lavera	Naphtachimie	1	700
	ND Gravenchon	Exxon	1	400
Allemagne	Böhlen	BSL	1	464
	Burghausen	OMV	1	310
	Gelsenkirchen	Veba Oel	2	880
	Heide	RWE-DEA	1	86
	Cologne-Worringen	Erdoelchemie	2	780
	Ludwigshafen	BASF	2	560
	Munchmunster	Veba Oel	1	280
	Wesseling	Elenac	2	860
	Wesseling	RWE-DEA	2	480
Grèce	Thessalonique	EKA	1	20 ⁽³⁾
Italie	Brindisi	Polimeri Europa	1	360 ⁽¹⁾
	Gela	Enichem	1	250
	Priolo	Enichem	1	740
	Porto Marghera	Enichem	1	460
	Porto Torres	Enichem	1	250
Portugal	Sines	Borealis	1	340
Espagne	Puertollano	Repsol	1	280
	Tarragone	Repsol	1	600
	Tarragone	Dow	1	530
Suède	Stenungsund	Borealis	1	405 ⁽²⁾
Royaume-Uni	Fawley	Exxon	1	120
	Grangemouth	BP Amoco	2	700
	Mossmorran	Exxon/Shell	1	720
	Wilton	Huntsman/ICI	1	865
TOTAL UNION EUROPEENNE			50	19690
Norvège			1	410
Suisse			1	25
TOTAL EUROPE OCCIDENTALE			52	20125
Bulgarie			2	450
Croatie			1	70
République Tchèque			1	400
Hongrie			1	300
Pologne			1	360
Roumanie			1	200
Slovaquie			1	200
Yougoslavie			1	200
TOTAL AFFILIES AEPP			61	22305
Note 1 : Année 2000 – capacité est de 410 kpta [Federchimica, 2000 n°123]				
Note 2 : Année 2000 – capacité est de 610 kpta.				
Note 3 : L'usine d'éthylène de la Hellenic Petroleum Compagny fut fermée en 2000				

Tableau 7.1 : emplacement des usines d'éthylène dans l'Union Européenne et dans l'Europe élargie [CEFIC, 1998 n° 15].

7.1.3 Facteurs économiques

L'industrie pétrochimique européenne représente 28 % du chiffre d'affaires mondial et les produits à base d'oléfines représentent une proportion considérable de cette activité. C'est un des secteurs de

transformation le plus important en Europe avec une capitalisation boursière estimée à plus de 15 milliards d'Euro. L'industrie pétrochimique européenne emploie environ 20 000 personnes directement et la production des principaux produits dérivés (plastiques et polymères) en emploie 70 000 en Europe. La large chaîne industrielle, y compris les fabricants de machines et les entreprises de transformation, emploie environ 1,1 million de personnes [CEFIC, 1999 n° 43].

Au cours des dernières années, l'industrie chimique a connu, d'une façon générale, de nombreuses et importantes restructurations conduisant à une attention segmentaire dans des domaines tels que la recherche, les sciences de la vie, la chimie organique et les produits chimiques de base. Dans le secteur des oléfines "inférieures", malgré un certain réaligement des capitaux, seuls quatre nouveaux vapocraqueurs ont été construits durant la dernière décennie et plus de 50 % des usines déjà en activité ont plus de 25 ans. Cette situation est la conséquence directe des importants coûts d'investissement pour la construction de nouvelles usines ainsi que des faibles marges dans la production d'oléfines.

Marchés. Les oléfines "inférieures" sont vendues sur la base des spécifications chimiques et non d'après des caractéristiques de performance et, par conséquent, la concurrence est fortement indexée sur les prix. Cela favorise le commerce international mais fragilise potentiellement l'Europe en ce qui concerne les importations des pays utilisant des charges d'alimentation moins chères (en particulier le gaz) ou des pays dans lesquels les charges d'exploitation sont moins élevées. Les producteurs des Etats-Unis, du Moyen-Orient et d'Asie peuvent profiter d'au moins un de ces avantages et peuvent ainsi faire concurrence de façon agressive aux producteurs européens. Alors que les coûts de transport pour les oléfines sont relativement élevés, ceux pour les premiers dérivés polymères sont très bas et il devient ainsi séduisant pour les Européens d'importer des polymères de n'importe quel pays du monde. En termes réels, le coût de ces produits continue à chuter pendant que de nouveaux fabricants se font concurrence pour acquérir de nouvelles parts de marché [CEFIC, 1999 n° 43]. Par conséquent, une pression constante est exercée sur le prix de transfert des oléfines et les producteurs doivent chercher des moyens pour réduire les marges des charges d'exploitation afin de rester concurrentiels. En l'absence d'une innovation technologique, ceci ne peut être réalisé qu'en améliorant de façon continue les charges d'exploitation, ce qui implique souvent d'investir dans de nouveaux équipements et de nouvelles usines, et en diminuant constamment les frais fixes d'exploitation.

Comparé à d'autres secteurs chimiques, le secteur des oléfines "inférieures" est caractérisé par un nombre exceptionnellement important de producteurs individuels. Cette forte présence reflète en partie le désir stratégique de chaque pays de posséder sa propre source d'éthylène. Aucune compagnie ne domine le marché en Europe, bien qu'il y existe un certain nombre d'alliances (coopérations) utilisant des pipelines longue-distance pour le transport de l'éthylène à travers l'Europe, qui relie autrement les producteurs et les utilisateurs distants les uns des autres. À l'avenir, ce secteur pourra connaître une politique de rationalisation en raison du grand nombre de producteurs et des faibles marges bénéficiaires.

Coûts d'investissement. Les vapocraqueurs sont des usines complexes et très grandes, qui impliquent des coûts d'investissement très élevés. Tous les vapocraqueurs incorporent des technologies brevetées acquises sous licence auprès d'un petit nombre de firmes d'ingénierie installées aux Etats-Unis et en Europe. A l'échelle mondiale, la construction de seulement 4 ou 6 vapocraqueurs est annoncée chaque année, provoquant ainsi une concurrence intense entre les entrepreneurs. Les coûts d'investissement, influencés par les coûts salariaux dans la construction métallique et par la proximité d'une infrastructure développée, sont différents selon la région. Dans la réalité, ces coûts ont diminué lors des dix dernières années en raison d'une gamme de produits développée, d'une conception et d'un projet d'exécution améliorés. Le tableau 7.2 décrit les coûts d'investissement pour une usine à échelle mondiale (600 kt/an d'éthylène) construite sur un site européen non encore industrialisé.

Charges d'alimentation	Coût d'investissement (M Euro)	Coût unitaire (€/par tonne d'éthylène)
Ethane	540 – 600	900 – 1000
Naphta	660 – 780	1100 – 1300
Gasoil	720 – 850	1200 – 1400

Tableau 7.2 : coûts d'investissement pour une usine d'éthylène en fonction des différentes charges d'alimentation
[CEFIC, 1999 n° 43]

Par rapport aux marges moyennes d'un craqueur, l'investissement dans une usine construite sur un site européen non encore industrialisé ne peut pas amortir les coûts d'immobilisation. Pour cette raison, les investisseurs cherchent à capturer d'autres sources de valeur pour obtenir des rendements acceptables [CEFIC, 1999 n° 43], avec pour conséquences possibles :

- un accès au gaz comme charge d'alimentation à des prix inférieurs (cela est limité aux régions côtières et est seulement viable quand le gaz peut être considéré comme "ressource sinistrée")
- un co-emplacement avec d'autres unités de production (pour réduire les frais généraux en partageant les infrastructures communes)
- un investissement dans des "terrains libres" (où l'infrastructure existe déjà).

Il n'est pas possible d'extrapoler des coûts d'investissement génériques pour des "terrains libres" car le coût d'aménagement est spécifique à l'emplacement. Le "coût central" du craqueur (habituellement appelé ISBL – dans les limites de l'installation) pourrait représenter 60 - 65 % du coût total d'une usine construite sur un site non encore industrialisé. D'autres frais, tel qu'une provision augmentée pour des systèmes d'utilité, qui dépendront aussi de la superficie libre et disponible dans les installations existantes, devront être engagés. Les coûts d'investissement pour agrandir des usines déjà existantes sont d'autant plus difficiles à évaluer qu'il est nécessaire de tenir compte des facteurs d'accessibilité, de l'implantation de l'usine et des modifications à apporter aux équipements et machines existantes. En outre, la justification commerciale pour une expansion est déterminée par des facteurs uniques (une augmentation de la demande de production in-situ par exemple).

Coûts de production. Les coûts de production de n'importe quel procédé incluent les coûts variables (qui dépendent principalement du rythme de production) et les coûts fixes (tels que les coûts salariaux, les frais de maintenance et les frais généraux liés à l'activité du site). Au coût direct d'exploitation "départ-usine", il faut ajouter les coûts de transport jusqu'à l'acheteur et les coûts du service technique et des ventes. Le tableau 7.3 décrit les coûts directs d'exploitation des oléfines "inférieures" pour les usines les plus importantes situées en Europe occidentale en 1997. Le coût des charges d'alimentation occupe la part la plus importante du coût variable et, de ce fait, est à l'origine de la majeure partie de la fluctuation des coûts.

	Butadiène	Ethylène
Capacité (kt/an)	90	620
Total coût de remplacement des immobilisations (million£)	45	393
Coûts variables nets (inclus le crédit pour les produits dérivés) (£/t)	146	107
Total coûts fixes (£/t)	27	30
COÛT DIRECT D'EXPLOITATION (£/t)	173	137
Transport (£/t)	24	12

Tableau 7.3 : coûts directs d'exploitation pour les Oléfines "inférieures" – Usines les plus importantes en Europe occidentale
[Agence de l'environnement (E&W), 1998 n° 1]

Elasticité-prix. Les prix des produits et des charges d'alimentation connaissent d'importantes variations conjoncturelles (Figure 7.2). Le prix du naphta a oscillé de 93 % au cours de la période 1993 - 98 en provoquant des fluctuations des prix allant de 63 % (pour le butadiène) à 104 % (pour le propylène).

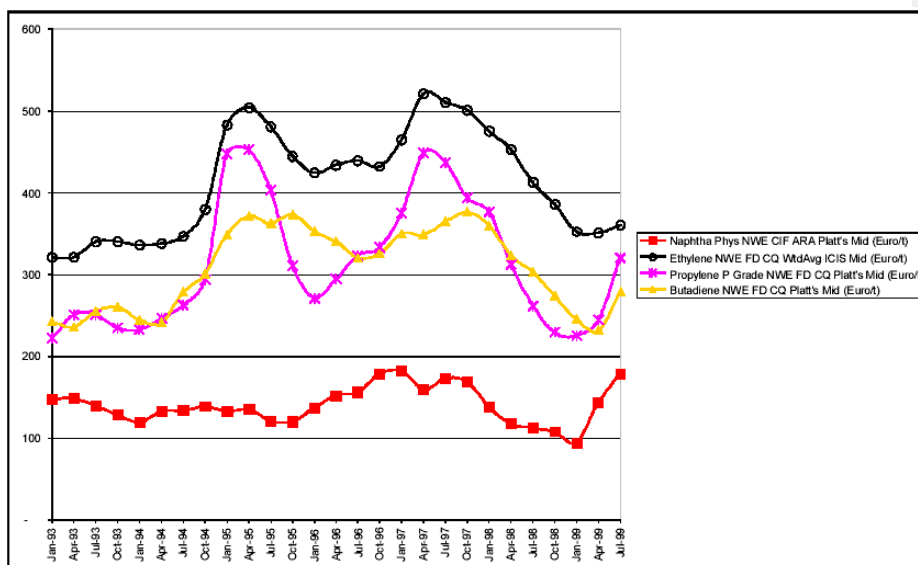


Figure 7.2: fluctuations des prix des charges d'alimentation d'oléfines inférieures et produits [CEFIC, 1999 n° 43]

Marge. L'élément de profit (la marge) d'une installation peut être déterminé par sa position sur la courbe des coûts de production pour toutes les activités industrielles. Le prix du produit est déterminé par les coûts de production dans les usines les moins concurrentielles. La courbe du coût direct d'exploitation pour l'éthylène en Europe occidentale (Figure 7.3) tient compte non seulement des différentes performances de l'usine, mais aussi des différentes sources de charge d'alimentation.

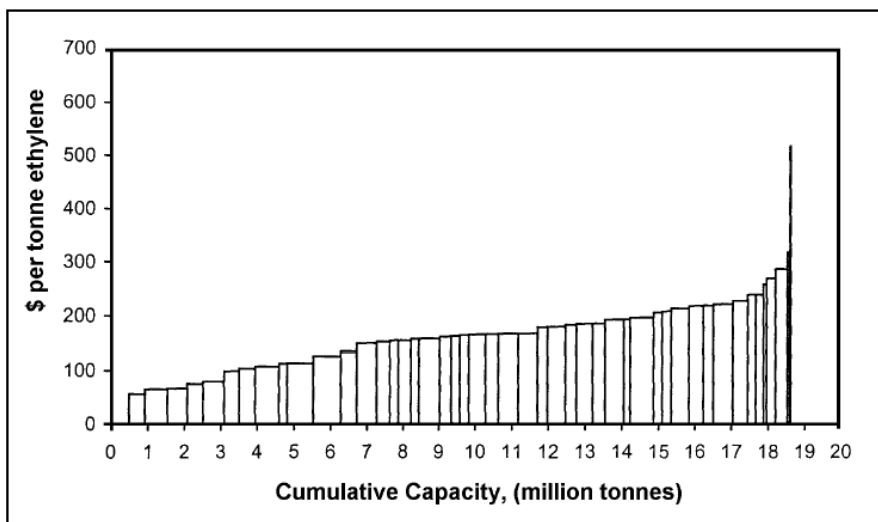


Figure 7.3 : courbe des coûts de production de l'éthylène [Agence de l'environnement (E&W), 1998 n° 1]

La verticalité de la courbe des coûts directs d'exploitation est un indicateur de la capacité pour un producteur concurrentiel à réaliser des bénéfices. Un indicateur simple de la verticalité de la courbe des coûts directs d'exploitation est la différence entre les coûts directs d'exploitation des usines "les plus importantes" et ceux des usines "les moins importantes" (d'une manière générale, les 20 % meilleures et les 20 % plus mauvaises sur la courbe des coûts régionale). En Europe, on estime que la différence entre les usines les plus performantes (vedette) et les usines les moins performantes (à la traîne) est de

137 £/tonne à 198 £/tonne [Agence de l'environnement (E&W), 1998 n° 1]. La différence (61 £/tonne) semble indiquer un secteur industriel sain mais une analyse plus détaillée montre que, lorsque les remises et d'autres facteurs sont pris en considération, le retour sur investissement (ROI) en Europe a été inférieur au coût d'immobilisation d'environ 7 % [CEFIC, 1999 n° 43].

Étant donné que les projets ne sont généralement approuvés que lorsque le rendement excède les charges financières d'au moins 16,25 % par an environ (soit 10 % par an pendant 10 années), il n'est alors plus surprenant de constater que peu de nouveaux craqueurs aient été construits durant la dernière décennie. Au lieu de construire de nouveaux craqueurs, les producteurs ont préféré maintenir leur situation concurrentielle en prolongeant la vie des usines existantes : ils ont procédé à des investissements pour accroître la capacité de production et améliorer les équipements. Environ 75 % de la nouvelle capacité de production mise en service durant les 10 dernières années a été réalisée en investissant dans des projets d'extension au détriment de nouveaux équipements. Cette politique était dictée par le bon sens économique pour des entreprises de type "commodity business", que l'on peut définir par secteurs d'activités très concurrentielles et fortement cyclique, dans lesquels le coût des immobilisations d'une nouvelle usine s'avère très important et la rentabilité très incertaine.

La figure 7.4 décrit les évolutions des marges sur les coûts directs d'exploitation dans la production d'éthylène et de butadiène pour les usines les plus importantes en Europe occidentale. Les marges oscillent largement, et ces oscillations sont en grande partie synchronisées avec le cycle économique industriel. Ceci indique que les changements au niveau des coûts ne peuvent pas être répercutés sur les consommateurs. Tant les acheteurs que les vendeurs, acteurs de ces marchés, sont bien informés et ils s'efforceront de tirer des avantages à la fois du sur-approvisionnement et du sous-approvisionnement.

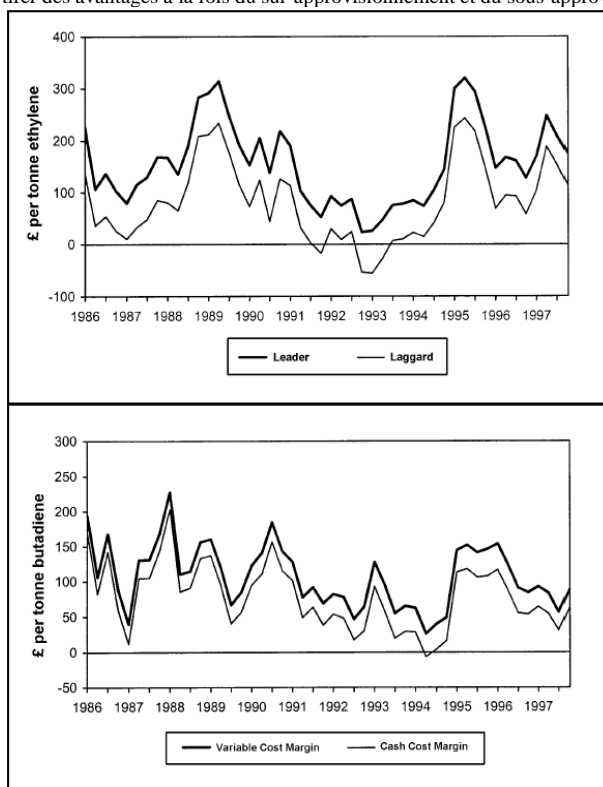


Figure 7.4 : évolution des coûts de production de l'éthylène et du butadiène
[Agence de l'environnement (E&W), 1998 n° 1]

Investissement. La fabrication d'éthylène par vapocraquage est une technologie arrivée à maturité qui a servi de norme industrielle pendant presque 50 ans. Le procédé continue d'être amélioré à la fois par les industries de transformation et par les compagnies d'ingénieurs-conseils techniques, notamment en ce qui concerne le développement de la conception du four. En effet, de nouveaux matériaux et une meilleure

configuration des serpentins de four ont conduit à une amélioration significative de la conversion et de la sélectivité envers les produits désirés. En outre, des améliorations dans le rendement des équipements industriels et dans les parties internes de la colonne de distillation ont permis d'accroître le rythme de production tout en utilisant les mêmes équipements principaux. L'investissement dans une nouvelle usine se justifie normalement sur une durée de vie d'au moins 20 ans, bien que la durée de vie probable d'une installation importante de traitement varie considérablement. En raison du régime soutenu qui caractérise le vapocraquage, certaines machines doivent être remplacées plusieurs fois durant un cycle de production, alors que beaucoup de machines utilisées dans l'environnement interne non-corrosif des secteurs de récupération ont une durée probable de vie supérieure à 50 ans.

Quelle que soit l'option d'investissement retenue, il est nécessaire de prendre en considération le cycle des marges bénéficiaires (historiquement autour de 7 ans) dans sa totalité. Il est extrêmement difficile d'interrompre ce cycle car il établit un rapport entre le temps nécessaire pour développer une nouvelle capacité de production et la disponibilité des fonds d'investissement. Les fabricants préfèrent investir vers la fin du cycle afin que la nouvelle capacité soit mise en service 3 ou 4 ans plus tard et procure le maximum de marges durant les premières années critiques de production. Dans la pratique, le fait d'avoir une marge brute d'autofinancement réduite en fin de cycle limite sévèrement les possibilités de réinvestissements de capitaux et, en règle générale, les décisions d'investissement sont différées aux périodes où les marges sont plus importantes. De ce fait, la nouvelle capacité est mise en service au moment le plus défavorable (en fin de cycle) générant ainsi des marges en perte de vitesse [CEFIC, 1999 n° 43].

La justification de l'investissement de capitaux pour l'amélioration environnementale doit aussi comptabiliser les marges moyennes obtenues pendant de nombreuses années. Il a été signalé [L'Agence de l'environnement (E&W), 1998 n° 1](E&W), 1998 n°1], que le coût abordable pour l'amélioration environnementale –(moyenne calculée durant le cycle) peut être de l'ordre de 1,5 à 15 Euro/tonne d'éthylène. Un investissement, d'un montant proche de la limite supérieure de cette fourchette, est susceptible de causer un déficit financier pour certaines entreprises lorsque les marges brutes d'autofinancement sont négatives. Il peut aussi s'avérer difficile de répercuter les nouveaux coûts sur des clients car le secteur de l'éthylène est caractérisé par une rigidité des prix.

Il est difficile d'établir des coûts d'investissement génériques pour l'amélioration environnementale d'une usine car ces derniers dépendent trop des facteurs locaux tels que l'espace disponible et la facilité d'accès. Les coûts d'investissement pour les améliorations environnementales peuvent avoir plus d'impact sur un procédé déjà existant que sur la construction d'une usine neuve. Cela peut représenter une limite à la mise aux normes MTD des installations existantes et souligne l'importance d'adopter les normes MTD au moment de la construction d'un nouveau craqueur.

Sources de données. L'industrie des oléfines "inférieures" possède des systèmes bien développés pour partager un large spectre de données économiques qui aident à optimiser les cycles de production dans cette industrie fortement intégrée. Les conseillers américains du groupe Solomon Associates publient une revue internationale complète sur les craqueurs avec un rapport biennal basé sur des réponses à des questionnaires fournies par des producteurs coopérants. Il existe également d'autres revues économiques comme le "Rapport indicateur mensuel européen sur les oléfines" de CMAI et les études *ad-hoc* réalisées par Chemsystems. L'Association Européenne des Producteurs de Produits Pétrochimiques (AEPP), qui fait partie du CEFIC et réunit un ensemble de données, représente les intérêts des producteurs d'oléfines "inférieures".

7.2 Procédés et techniques utilisés

Le craquage est un procédé utilisé pour transformer les hydrocarbures saturés en hydrocarbures insaturés plus recherchés. Il s'agit d'une réaction de déshydrogénation qui peut être effectuée par procédé catalytique ou thermique. En Europe occidentale, le procédé du vapocraquage représente 95 % de la production d'éthylène et de butadiène et 75 % de la production de propylène [CEFIC, 1999 n° 43]. Le propylène est aussi issu d'opérations de raffinage, en particulier du craquage d'effluents gazeux en lit fluidisé, et de la déshydrogénation du propane.

7.2.1 Craquage catalytique

Le craquage catalytique est utilisé dans les raffineries pour transformer les fractions lourdes (ébullition plus élevée) en paraffines saturées et ramifiées, en naphène (cyclo-paraffines) et en composés

aromatiques. Les raffineries y parviennent généralement en utilisant un lit fluidisé (Fluidised Catalytic Cracking - FCC) ou un craqueur avec un catalyseur en suspension dans la charge (Riser Cracking). La plupart des produits sont des liquides et cette méthode est la plus utilisée pour la préparation des combustibles. La concentration des oléfines dans la coulée du produit est très lente et, en général, la récupération d'éthylène n'est pas rentable en raison des aspects financiers du procédé. Lorsque la récupération est mise en œuvre, cette dernière s'effectue obligatoirement durant les phases de transformation d'un vapocraqueur co-localisé. Le procédé de craquage catalytique est expliqué dans les BREF (document de référence des meilleures techniques disponibles) sur les raffineries.

7.2.2 Vapocraquage

Presque toute la demande mondiale en éthylène et butadiène et la majeure partie du propylène est produite en utilisant le procédé de vapocraquage. Dans ce procédé, les hydrocarbures utilisés sont chauffés à de très hautes températures en présence de vapeur d'eau pour casser ou "craquer" les molécules en oléfines "inférieures" aussi petites que nécessaires.

A la différence d'une bonne partie de l'industrie chimique, un nombre restreint de sociétés d'ingénierie internationales brevettent les équipements utilisés dans les craqueurs. Les sociétés spécialisées utilisent des conceptions génériques identiques mais en les adaptant aux conditions locales pour optimiser les performances de l'usine (spécialement dans le respect de l'efficacité énergétique intégrée). La plupart des plans déposés concernent les fourneaux mais certaines modifications peuvent aussi être apportées à la pression, à la température des colonnes de fractionnement, aux systèmes de réfrigération (boucle ouverte ou boucle fermée) ainsi qu'aux conditions d'utilisation des compresseurs centrifuges. Les producteurs ne sont pas obligés vis-à-vis d'un fournisseur particulier et il est usuel de trouver un craqueur mis aux normes ou modifié avec des équipements de fournisseurs concurrents.

Quel que soit l'entrepreneur ou la charge d'alimentation, un craqueur peut être décomposé en trois unités séparées : la pyrolyse, le fractionnement primaire / compression et le fractionnement du produit (Figure 7.5)

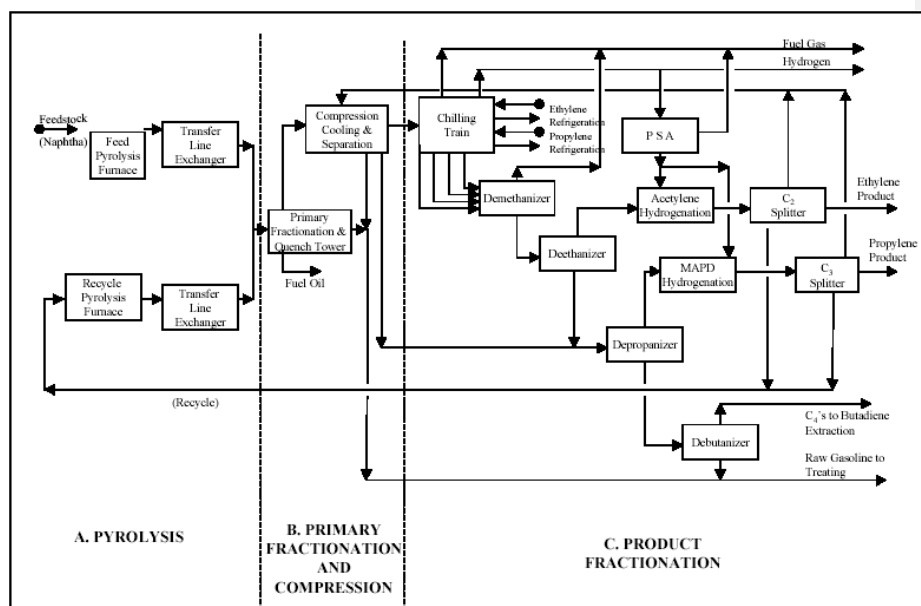


Figure 7.5 : schéma de principe d'une séquence d'entrée de déméthaniseur [CEFIC, 1999 n° 54].

7.2.2.1 Pyrolyse

La charge d'alimentation hydrocarbure est préchauffée dans des échangeurs thermiques puis vaporisée avec de la vapeur d'eau à très haute température avant de passer dans des tubes insérés dans un **four de craquage** (voir Figure 7.6). Les tubes sont longs (50 - 200 mètres) et de petit diamètre (25 - 125 mm) et

ils sont normalement en acier au nickel-chrome. Les surfaces extérieures des tubes sont portées à une température de 750 - 875°C par des brûleurs à fuel ou à gaz. En contrôlant le temps de séjour, le profil des températures et la pression partielle, la charge d'alimentation hydrocarbure est cassée en de plus petites molécules (principalement de l'éthylène, du propylène, d'autres mono-oléfines et dioléfines). La conversion des hydrocarbures saturés en composés chimiques insaturés est hautement endothermique et nécessite par conséquent un apport énergétique élevé. La vapeur est injectée pour réduire la pression partielle du mélange d'hydrocarbure ainsi que pour limiter la formation de coke. Une très faible quantité de disulfure de diméthyle (DMDS), ou d'un autre soufre contenant des additifs, peut être aussi ajoutée pour limiter la formation de coke et de monoxyde de carbone.

Les **trains d'échangeurs (TLE)** sont utilisés pour éteindre rapidement les flux gazeux à 550 – 650°C (afin d'empêcher la décomposition causée par des réactions secondaires) et pour fournir une vapeur haute pression qui peut être réutilisée en usine. Les gaz intermédiaires passent généralement dans un deuxième train d'échangeurs pour maximiser la récupération de la chaleur. En général, les craqueurs avec une charge d'alimentation (normalisée ISO) liquide lourde (gasoil ou gasoil obtenu par distillation sous vide) utilisent plutôt la trempe en huile directe que les trains d'échangeurs en raison du risque de cokéfaction.

Il est impossible d'éviter la formation de coke dans les tubes du four et les TLE. Selon le modèle des installations et le type de charge d'alimentation utilisée, un four peut travailler jusqu'à 120 jours, parfois plus, en opérant un simple décokage dans les tubes en présence d'un mélange de vapeur d'eau et d'air, avant qu'un décokage mécanique à l'aide de jets d'eau haute pression ne soit nécessaire (si c'est le cas).

7.2.2.2 Fractionnement primaire et compression

L'**unité de fractionnement primaire et de compression** est composée de la colonne de fractionnement primaire (charge d'alimentation naphta et gasoil seulement), de la tour d'extinction, du compresseur à gaz et des installations d'épuration des gaz. Ces dernières peuvent inclure une unité aminée ou caustique et des installations de séchage. La colonne de fractionnement primaire est utilisée pour condenser et traiter les effluents issus du craquage du naphta et du gasoil. Les gaz sont désurchauffés dans la tour d'extinction par un flux circulant d'huile ou d'eau. Le flux circulant d'huile ou d'eau est utilisé comme une source de chaleur de niveau moyen pour le reste de l'usine. Certaines usines ne sont pas équipées de tour d'extinction et refroidissent directement le gaz de craquage à l'aide de réfrigérants à air et/ou d'eau réfrigérante. Les résidus bitumeux de pied de colonne sont évacués du système en tant que charge alimentant principalement les fours de craquages qui ne fonctionnent pas par vapocraquage et les chaudières. La plupart de la vapeur diluée est condensée. La vapeur diluée est en général récupérée et recyclée de l'arrière vers la fraction de tête de l'usine. Durant le démarrage des unités de récupération et de fractionnement et dans des conditions de service correctes, des gaz peuvent être brûlés et les gaz peuvent être recyclés pour réduire le besoin de torchage.

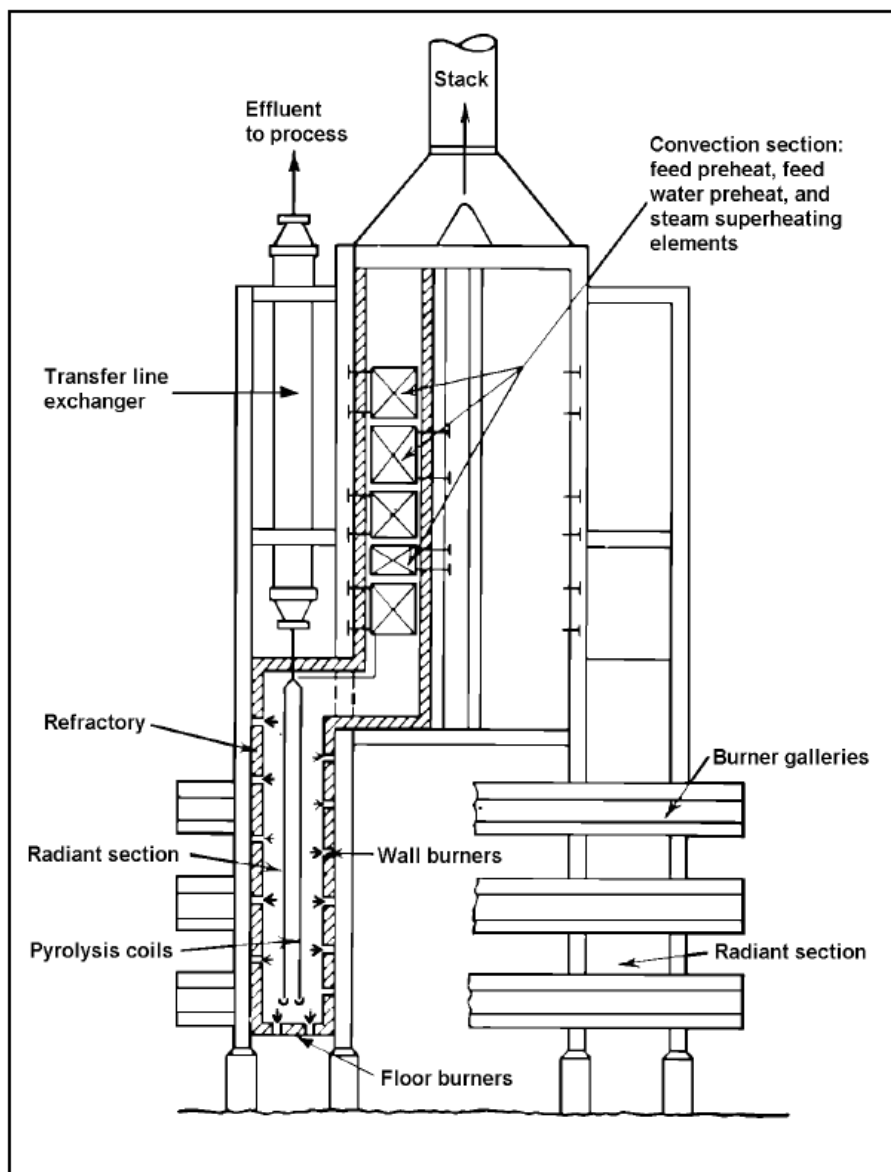


Figure 7.5 : bloc-diagramme de circulation type pour une séquence d'entrée de déméthaniseur [CEFIC, 1999 n° 54].

Compression du gaz. Les flux gazeux s'échappant de la tour d'extinction sont condensés par quatre ou cinq transitions de phase de compression des gaz. Les gaz sont refroidis après chaque phase et passés dans un séparateur liquide. Le procédé utilise de grands compresseurs centrifuges qui sont habituellement pilotés par des turbines à vapeur à condensation haute-pression et, de temps en temps, par des moteurs électriques.

Absorption de gaz. Certaines charges en naphta et gasoil peuvent contenir jusqu'à 10000 ppm (1 %) de soufre bien que la plupart de ces charges aient une teneur moyenne de 100 ppm ou moins. Il est nécessaire d'éliminer ces gaz acides en amont du craqueur, et par conséquent, en tant que charge de craquage, le gaz intermédiaire ne contient virtuellement pas de soufre. Le soufre est cependant un inhibiteur notable du processus catalytique de formation de coke et la plupart des opérateurs injectent du

soufre, soit dans la vapeur diluée soit dans la vapeur de charge d'hydrocarbure, pour obtenir un niveau de soufre dans la charge du four d'environ 50 - 100 ppm.

L'absorption des gaz acides et des dioxydes de carbone (fabriqués à des niveaux de quelques centaines de parties par million dans le procédé de craquage) du gaz de craquage (éthylène et propylène) est indispensable. Le dioxyde de carbone peut former des dépôts solides dans les sections cryogéniques de l'usine et il est considéré comme impureté inacceptable dans le produit final d'éthylène.

Les systèmes d'absorption des gaz acides sont conçus pour réduire la concentration des composés de dioxyde de carbone et de soufre dans le gaz de craquage à moins d'une ppm. L'absorption des gaz acides implique une unité caustique (parfois avec une unité aminée) générant un effluent qui nécessite un traitement. Il est aussi possible d'injecter de l'essence dans l'épurateur caustique pour limiter la formation de polymères et pour en dissoudre toute trace éventuelle. Le dioxyde de carbone peut être évacué par absorption dans une solution à base de monoéthanolamine (MEA). Le séchage, qui s'effectue généralement dans des tamis moléculaires, est également exigé après la phase finale de compression, car les températures cryogéniques régnant dans la tour de fractionnement placée en aval causeraient une formation de glace.

7.2.2.3 Fractionnement du produit

Le **groupe de condensation** consiste généralement en quatre ou cinq phases successives de refroidissement brusque, incorporant le refroidissement de l'éthylène et du propylène, ainsi qu'un système d'auto-refroidissement élaboré. L'hydrogène issu de ce processus est ensuite utilisé pour l'hydrogénation en aval, pour l'hydrotraitement des produits plus lourds (tel que le fioul) et également comme un produit commercialisable. Durant certains processus, l'acétylène C_2 est hydrogéné dans le gaz craqué avant la phase de déméthanisation. Le méthane issu de l'unité de refroidissement est utilisé comme un gaz combustible, le plus souvent pour les chaudières et les fours de l'usine elle-même.

La séquence du déroulement exact du processus est dictée par la nature de la charge d'alimentation et par la disposition des unités mais différentes **tours de fractionnement** sont utilisées pour séparer les produits sélectionnés. La phase de fractionnement peut inclure un passage dans une colonne de déméthanisation (pour enlever le méthane résiduel) puis dans une tour de fractionnement d'éthane (pour extraire l'éthane, l'éthylène et une petite quantité d'acétylène). Les résidus du dééthaniseur sont transportés vers le dépropaniseur puis vers le débutaniseur (également connu sous le nom de stabilisateur). Plus les charges d'alimentation sont légères, moins les phases successives de séparation sont utiles.

Après la séparation, l'éthylène contient encore de l'acétylène et de l'éthane indésirables. L'acétylène est séparé soit par **hydrogénation catalytique** sélective soit par **distillation extractive**. Le procédé de séparation de l'éthylène et de l'éthane nécessite une colonne spécifique en raison de la proximité extrême des autres points d'ébullition. Le composé d'éthane peut être à nouveau recyclé par le craqueur pour une réutilisation. De la même façon, la fraction C_3 contient toujours, après la séparation, de l'acétylène de méthyle et du propadiène. L'hydrogénation sélective est utilisée pour transformer ces résidus en propylène et en propane avant la séparation dans une colonne de fractionnement C_3 .

7.2.3 Commentaires sur les charges d'alimentation

Les charges idéales d'alimentation pour la production d'éthylène par vapocraquage sont des chaînes linéaires paraffiniques normales (C_nH_{2n+2}) avec n compris généralement entre 2 à 12. À part l'éthane (C_2) et le propane (C_3), il est peu commun de trouver des charges de composés purs. Les butanes (C_4) sont plus souvent présents sous forme de mélange d'isomères normaux et d'isobutane, alors que pour la fraction C_5 , et au-delà, le nombre d'isomères augmente considérablement. La majorité des producteurs sont toutefois obligés de craquer des mélanges de charges d'alimentation gazeuses (comme l'éthane, le propane et de temps en temps le butane) ou liquides (comme le naphta léger, le naphta moyen, le naphta lourd, le naphta total, les condensés de gaz naturel, le butane et le gasoil).

Des charges d'alimentation de nature différente donnent naissance à des gammes de produits et à des rendements en éthylène tout autant différents. Généralement, alors que le poids moléculaire d'une charge augmente, le rendement en éthylène diminue et d'autres produits (tels que le propylène, le butadiène et le benzène) sont fabriqués en quantités suffisantes pour être récupérées (bien que la séparation et la purification de ces coproduits rendent le processus plus complexe et plus onéreux). Les fractions de pétrole plus lourdes génèrent un nombre plus élevé de réactions secondaires, dont sont issus des produits bitumeux qui contiennent des précurseurs du coke. Tous les rendements en produit (pour un passage en four) sont indiqués dans le Tableau 7.4.

Produit	Charge d'alimentation				
	Ethane	Propane	Butane	Naphta	Gasoil
Hydrogène	4.3	1.3	1.2	0.8	0.5
Méthane	4.2	25.2	20.1	13.5	10.9
Acétylène	0.4	0.5	0.8	0.7	0.2
Éthylène	56	40.9	40.4	28.4	20.6
Ethane	30	3.6	3.5	3.9	4.8
Propadiène	0.1	0.5	1.2	0.4	0.5
Propylène	1	11.5	14.4	16.5	14
Propane	0.2	5	0.1	0.5	0.8
Butadiène	1.6	4.5	4.3	4.9	4.9
Butylènes	0.2	1	1.3	5.2	3.9
Butane	0.2	0.1	2	1	0.1
C ₅ /C ₆	1.8	5.9	10.7	3.9	1.9
C ₇ + non-aromatiques				1.2	2.1
Composés aromatiques				10.5	12.5
< 430 °C				5.2	2.6
> 430 °C				3.4	19.7
Total	100	100	100	100	100

Tableau 7.4 : rendements en produit (en %) pour les différentes charges d'alimentation [CEFIC, 1999 n° 54]

Le vapocraquage du naphta et du gasoil peut répondre à une importante proportion de la demande en propylène en Europe (et de toute la demande en butadiène). Le solde de la demande en propylène est essentiellement fourni, d'une part, par l'extraction du propylène des effluents gazeux des raffineries utilisant un lit fluidisé (Fluidised Catalytic Cracker – FCC) et, d'autre part, par les importations. En Europe, il y a une usine PDH (déshydrogénation du propane) mais cette technique n'est rentable que lorsque les prix du propane sont bas. Un procédé similaire pour la production de butadiène (par déshydrogénation du n-butane) a également été développé, mais il n'est pas utilisé étant donné que l'Europe connaît généralement des excédents en butadiène issus du vapocraquage.

Même pour une charge d'alimentation donnée, il est toujours possible de régler les rendements de chaque produit durant le processus de craquage. Si la valeur de propylène (relative à l'éthylène) augmente, alors le rapport production propylène/ éthylène peut aussi être augmenté (dans des tolérances serrées exigées par le processus) en réduisant la "sévérité" du craquage.

Alors que le procédé de vapocraquage est, dans les grandes lignes, identique partout en Europe, chaque usine a une configuration économique optimale différente pour chaque producteur. Par conséquent, aucune charge d'alimentation ne peut être définie comme optimale pour la production d'oléfines car c'est l'aspect économique de l'offre et de la demande qui dicte le coût relatif des charges d'alimentation et la valeur des coproduits. Ce phénomène s'accroît durant les mois d'été, lorsque les effets saisonniers réduisent le coût du GPL (relatif au naphta) et qu'il devient rentable de craquer des quantités de GPL assez importantes (propane et butane). Des charges d'alimentation différentes requièrent des différences subtiles dans les équipements et dans le régime d'exploitation selon le procédé unitaire de craquage. Ces différences sont exposées ci-après.

7.2.3.1 Gaz

Les oléfines "inférieures" sont souvent produites à partir de charges gazeuses d'éthane ou de propane ou, à un moindre degré, de n-butane. Le craquage de l'éthane génère de l'éthylène et seulement des petites quantités de produits plus lourds que le C_3 . L'éthane fournit le meilleur rendement en éthylène (il faut 1,25 tonnes d'éthane pour produire une tonne d'éthylène) et, en revanche, il faut 2,17 tonnes de propane ou 2,3 tonnes de butane pour produire une tonne d'éthylène. Le rendement en butane (un mélange de n-butane et d'isobutane) peut aussi être utilisé comme gaz intermédiaire, d'autant plus que l'isobutane est caractérisé par un excellent rendement en propylène.

En Europe, l'accès aux charges d'alimentation gazeuses a été restreint et peu d'usines sont conçues pour les utiliser de manière exclusive. Toutefois, des changements intervenus dans la réglementation sur la volatilité du carburant automobile ont imposé une réduction des quantités de butanes que les raffineurs peuvent mélanger à l'essence durant les mois d'été, provoquant une augmentation du craquage du butane.

Le procédé de craquage de gaz ne change pas tant que les quantités de n-butane dans la charge de départ sont limitées (jusqu'à 25 % v/v), mais en cas de concentrations supérieures en butane, l'utilisation d'installations et d'équipements plus ou moins identiques à ceux d'un craqueur de naphta s'avère nécessaire. Dans un circuit de fractionnement avec un déméthaniseur en entrée, la vapeur de dilution et le gaz (avec un rapport poids vapeur / hydrocarbure de 0,3) sont chauffés dans les fours tubulaires à une température de craquage de 840 à 860 °C. Les composés de l'hydrocarbure craqué sont propulsés vers l'avant dans le système de compression et expulsés avec un gaz craqué à haute-pression. Normalement, le processus de compression de l'éthane est exécuté en 4 ou 6 étapes.

Les craqueurs d'éthane fonctionnent souvent sans débutaniseur et les produits plus lourds sont utilisés comme carburant ou dans l'essence. L'unité de séparation des fractions lourdes est choisie en fonction de la concentration de propane et/ou de butane dans la charge d'alimentation de craquage. Pour les usines qui utilisent le gaz comme charge d'alimentation, le rendement en essence de pyrolyse (pygas) est généralement trop bas pour justifier les investissements dans une unité d'hydrotraitement primaire in situ pour fabriquer du pool-essence. C'est pourquoi les usines conçues pour craquer de l'éthane reposent généralement sur une conception plus simple que celles conçues pour craquer des charges d'alimentation plus lourdes.

Il se peut aussi que le pré-traitement du gaz soit nécessaire. Par exemple, le procédé de la compagnie Shell Sulfinol est utilisé pour éliminer le H_2S et le CO_2 des charges d'éthane, bien qu'il dégage un flux d'effluents gazeux que l'on devra éliminer (dans les chaudières par exemple). S'il y a lieu, les polluants à l'état de trace peuvent être enlevés par adsorption en utilisant un procédé régénérable ou non-régénérable. Un procédé non-régénérable impliquera l'élimination des adsorbants à intervalles périodiques, alors qu'un procédé régénérable est susceptible de produire des gaz résiduels intermittents qui seront évacués vers une torchère ou rejetés dans l'air. Le prétraitement du gaz intermédiaire peut se faire dans une usine éloignée. D'autres informations concernant le prétraitement du gaz intermédiaire sont disponibles dans les BREF sur les raffineries.

7.2.3.2 Naphta

"Le naphta" (également connu sous l'appellation de distillat léger ou essence brute) décrit la gamme des hydrocarbures C_6 - C_{10} qui bouillent aux points d'ébullition de l'essence compris entre 50 et 200 °C. Une vaste gamme de coproduits (allant du propylène au gasoil) est issue du craquage du naphta et, en général, 3,17 tonnes de naphta sont nécessaires pour produire une tonne d'éthylène. "Le naphta léger pur" (sans aucun rapport avec le naphta brut) a un rendement élevé en éthylène par craquage à très haute sévérité. En revanche, "le naphta total" et "le naphta lourd" ont des rendements plus élevés en composés aromatiques, iso-paraffiniques et naphéniques et moins élevés en butadiène et éthylène.

Un procédé type de craquage du naphta respecte les mêmes étapes générales de traitement décrites dans le paragraphe concernant le gaz, mais suppose un rapport poids vapeur / hydrocarbure plus élevé (environ 0,5) pour atteindre la pression partielle des hydrocarbures opératoire dans le four de craquage. Il est possible, en fonction de la sévérité des conditions opératoires de craquage requises et de la qualité du naphta, d'utiliser des rapports allant de 0,25 à 0,60. Pour les très hautes sévérités, la température de sortie utilisée s'élève à 800 – 850 °C, alors qu'à basse et moyenne sévérités, la température opérationnelle s'élève à 780 °C.

Etant donné que le naphta produit de l'essence de pyrolyse et du gasoil en grande quantité, le refroidissement du gaz craqué exige une tour supplémentaire pour retirer les constituants du fioul avant que le gaz craqué n'entre dans la tour d'extinction à eau. Cela permettra de séparer l'essence à partir de la vapeur de dilution condensée et, par conséquent, de vaporiser à nouveau les condensats. Lorsque la tour supplémentaire (tour de fractionnement primaire) est couplée à la tour d'extinction à eau, il se crée un flux de vapeur en tête de colonne à teneur élevée en essence et en composants légers, un flux liquide de carburant lourd et un flux de résidus de fioul.

La vapeur à basse pression est générée dans le système d'huile de trempe conçu pour refroidir les effluents des trains d'échangeurs (TLE) en les portant d'une température d'environ 400 – 450 °C à la température des résidus de pied de colonne, soit 135 – 200 °C. Le flux d'eau à circulation forcée de la tour d'extinction peut fournir une chaleur peu élevée, qui sera ensuite utilisée pour préchauffer la charge d'entrée et pour porter de nouveau à ébullition l'eau du système d'extinction. Les produits combustibles issus de cette étape sont soumis au stripping à vapeur. Le carburant lourd est alors débutanisé et mélangé au flux de carburant principal générés par les résidus débutanisés.

La séquence de fractionnement est identique à celle décrite pour les installations utilisant le gaz comme charge d'entrée. Le coproduit principal, le propylène, possède les mêmes caractéristiques qu'un produit de qualité chimique (approximativement 95 % de pureté w/w) ou qu'un produit de qualité polymère (généralement > 99 % w/w). Les deux produits exigent l'utilisation d'une colonne de fractionnement mais, en ce qui concerne les produits de qualité polymère, il faudra effectuer un fractionnement supplémentaire dans un séparateur C₃.

En plus, le produit de tête issue du stabilisateur contient une quantité appréciable de butadiène (en général 40-45 % w/w) et représente une charge intéressante pour une unité d'extraction. Selon les conditions opératoires, le producteur a le choix parmi de nombreuses options de transformation. Le flux de C₄ peut être soit enrichi par fraction (de manière sélective) avec du butène, soit enrichi dans sa totalité avec du butane (pour le craquage de recyclage ou les ventes de GPL), soit envoyé vers une unité d'extraction au butadiène.

La quantité de produits carburant craqués (avec 25- 40 % w/w de benzène et 10-15 % w/w de toluène) justifie, en général, l'utilisation d'une installation d'hydrogénation pour séparer les dioléfinés servant de charge d'alimentation pour les unités d'extraction des aromatiques. Une autre possibilité serait soit de fractionner l'essence de pyrolyse (pygas) pour récupérer des molécules C₅ utiles dans les applications techniques soit de traiter cette même essence par stabilisation thermique pour produire un flux stable qui pourra être mélangé au carburant automobile.

7.2.3.3 Gasoil

Les gasoils sont classifiés soit comme "gasoil atmosphérique", soit comme "gasoil sous vide", selon qu'ils sont issus d'une colonne de distillation atmosphérique pour brut ou d'une colonne de distillation sous vide pour les fractions résiduelles de brut. Le gasoil atmosphérique bout à 200-400 °C, alors que le gasoil sous vide (VGO) bout à 400-500 °C ou à des températures plus élevées. Certains VGO (tant ceux traités que ceux non traités) sont craqués de façon commerciale malgré un rendement relativement faible, ce qui peut causer des problèmes en raison de la teneur élevée en soufre (souvent supérieure à 1000 ppm).

Les seules différences opératoires significatives dans le craquage du naphta concernent la zone du four et la première tour de fractionnement. Comme c'est le cas dans le craquage du naphta, les gaz craqués sont refroidis indirectement (trains échangeurs) ou directement (trempe à huile) ou encore par une combinaison de ces deux techniques. Comme globalement les rendements en éthylène à partir du gasoil sont extrêmement faibles (il faut 4,08 tonnes pour produire une tonne d'éthylène), les besoins en charges d'alimentation sont d'autant plus importants. Cela, ajouté à des ratios de vapeur de dilution beaucoup plus élevés, fait que le chargement de la colonne de fractionnement primaire doit être considérablement supérieur. Les colonnes de fractionnement primaires du gasoil sont, par conséquent, plus larges et plus complexes ; elles récupèrent plus de chaleur et produisent plus de produits de coupes latérales.

Lors d'un craquage en four, un ratio poids vapeur de dilution/ hydrocarbure de 0,6 – 1,0 (selon la gravité spécifique de la charge) est indispensable pour atteindre la pression partielle correcte de l'hydrocarbure. La conception du four est un élément crucial dans le craquage d'une charge d'alimentation lourde telle que le gasoil car la conversion maximum de la charge de départ en produits oléfinés est nécessaire afin d'éviter tant la cokéfaction excessive dans les tubes du four que l'encrassement des trains d'échangeurs.

La température de sortie moyenne des trains d'échangeurs est plus élevée et l'effluent craqué est plus réactif que durant le craquage de naphta. Pour cette raison, il est possible d'exploiter la technique de

refroidissement direct de trempe à huile pour porter les effluents issus du four à la température opératoire de la colonne de fractionnement primaire de 230 – 250 °C. A l'identique du craquage de naphta, l'opération de trempe indirecte génère une vapeur à une pression de 120 barg. Toutefois, en raison de la quantité importante de carburant lourd issu du craquage du gasoil, les résidus du pied de colonne sont traités à une température plus élevée, et une partie de la vapeur issue de la trempe à huile sous circulation forcée est récupérée à une pression d'environ 15 barg, voire même à une pression inférieure.

La fonction de la tour de fractionnement est semblable à celle utilisée dans le craquage du naphta, à la différence que le fioul est produit en deux flux : un flux latéral de fioul léger et un flux en pied de colonne de fioul lourd. A la sortie de la tour d'extinction à eau, le gaz craqué, contient tous les composants du carburant et tous les composants plus légers, à l'exception d'une faible quantité de carburant lourd qui est "dégazoliné par stripage" et mélangé au flux principal du carburant issu des résidus du débutaniseur.

7.2.4 Autres facteurs influant les rendements

Il existe de nombreuses technologies de craquage déposées, dont la plupart portent sur la conception des fours de craquage. L'éthylène est généralement le produit de valeur par excellence mais il existe des coproduits (le propylène, l'acétylène, un flux C₄, les aromatiques sous forme d'essence de pyrolyse) et des sous-produits (le gaz riche en méthane, le gaz riche en hydrogène, les coupes C₅, l'huile de pyrolyse, les coupes C₃ et les hydrocarbures légers). La demande en aval pour d'autres produits influera le choix de la conception.

Le degré de sévérité est la variable opératoire la plus significative pour mesurer les rendements durant le craquage d'hydrocarbures et dépend du temps de séjour, de la température, de la pression partielle et des charges d'alimentation [Weissermel & Arpe, 1993 n° 59]. Pour les très hautes sévérités (temps de séjour réduit et température élevée), le rendement en oléfines primaires augmente alors que les réactions secondaires qui favorisent la formation de coke diminuent. Le degré de sévérité maximum accessible est dicté par les limitations physiques du four. La figure 7.7 décrit l'interaction des variables-clé.

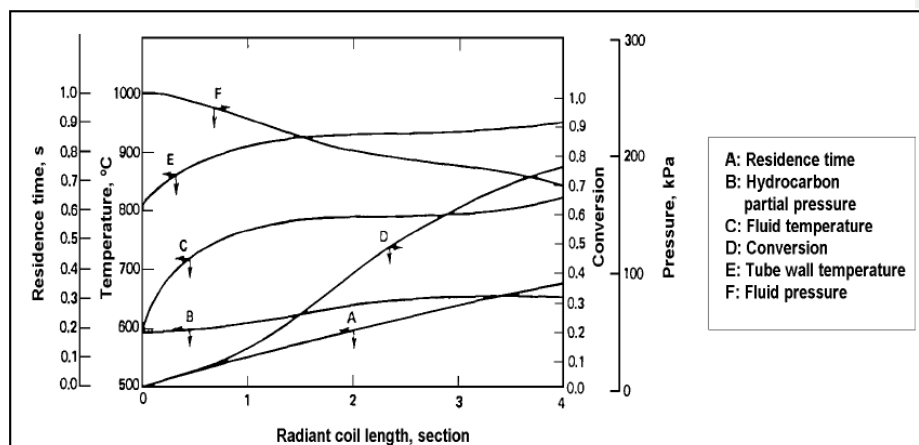


Figure 7.7 : principaux profils d'un serpentin de pyrolyse naphta type [CEFIC, 1999 n° 54]

Températures de craquage. A une température de 400 °C, les hydrocarbures sont cassés en milieu de chaîne en formant des oléfines d'un poids moléculaire élevé alors que des températures opératoires plus élevées cassent les hydrocarbures en fin de chaîne pour les transformer en oléfines inférieures. Les températures élevées augmentent aussi le taux de craquage, ce qui permet de régler des temps de séjours inférieurs avec des pressions partielles inférieures.

Temps de séjour. Des temps de séjour longs permettent aux réactions secondaires de former des oligomères et de la coke, alors que des temps de séjour courts (quelques centaines de millisecondes) augmentent la capacité de séparation des oléfines.

Pression partielle des hydrocarbures. La réaction de craquage augmente le nombre de molécules et, par conséquent, le traitement des hydrocarbures à des pressions partielles plus faibles améliore le rendement en oléfines. Un gaz de dilution est donc introduit dans la chambre (généralement sous forme de flux) pour

réduire la pression partielle de l'hydrocarbure et, par ce biais, favoriser la réaction de craquage à des températures inférieures. L'augmentation du ratio vapeur/hydrocarbure agit sur l'opération, d'une part en améliorant le rendement en oléfines primaires, et d'autre part, en diminuant la production en gaz de combustion. Le ratio optimal est le point d'équilibre économique entre les différents facteurs opérationnels suivant : le rendement en éthylène amélioré (par sélection), le rythme de production du four et les coûts d'immobilisation et les charges d'exploitation plus élevés du procédé de vaporisation.

7.2.5 Séparation du butadiène

Généralement, le butadiène est isolé à partir des coupes d'hydrocarbure C_4 qui sont produites durant le vapocraquage de l'éthane, du GPL, du naphta, du gasoil et d'autres fractions lourdes d'hydrocarbure. En Europe occidentale, le naphta et le gasoil sont utilisés surtout comme matières premières, alors qu'aux Etats-Unis, ce sont l'éthane et le propane qui représentent plus de 60 % des matières premières de base. Le butadiène ne peut pas être isolé de ce mélange d'hydrocarbure C_4 par simple distillation car le butadiène 1,3 et le butane forment un azéotrope. Cette caractéristique implique de faire appel à des méthodes de séparation spécifiques : l'extraction liquide-liquide ou la distillation extractive.

Le principe d'**extraction liquide-liquide** utilise un solvant sélectif composé de 20 % de la solution aqueuse d'acétate d'ammonium cuivreux (AAC) [Agence de l'environnement (E&W), 1999 n° 7]. Des hydrocarbures mixtes C_4 sont extraits par extraction à contre-courant dans une série de mélangeurs-décanteurs. La distillation de la solution riche AAC, à des températures croissantes, libère d'abord les fractions légères d'hydrocarbure et, à 80 °C, elle libère le butadiène, qui est ensuite soumis à une autre opération de distillation. La solution AAC est recyclée dans la phase successive d'extraction après avoir effectué un passage dans les adsorbants de carbone (pour évacuer les polymères qui pourraient provoquer un encrassement). Le prétraitement de la charge C_4 est nécessaire pour éliminer l'acétylène qui, sinon, se mélangerait au cuivre et donnerait naissance à des complexes explosifs. Le procédé de distillation ou les événements des bacs de stockage peuvent engendrer des émissions d'hydrocarbures et d'ammoniac dans l'air. Les composés cuivreux, l'ammoniac et les hydrocarbures utilisés dans le processus de séparation peuvent occasionner des rejets dans l'eau. Des émissions dans la terre peuvent impliquer des boues contenant du cuivre, du charbon actif ou des hydrocarbures polymérisés. Ce procédé n'est plus utilisé en Europe [CEFIC, 1999 n° 54].

La méthode préférée pour isoler le butadiène des fractions C_4 est la distillation extractive qui utilise des solvants organiques sélectifs. L'affinité des hydrocarbures aux solvants polaires dépend directement de leur degré d'insaturation. Non seulement un hydrocarbure fortement saturé est plus soluble dans le solvant polaire mais le solvant réduit plus efficacement la volatilité de l'hydrocarbure. Les solvants utilisés incluent de l'acétone, du furfural, de l'acétonitrile (ACN), du diméthylacétamide, du diméthylformamide et du N-méthyl-pyrrolidone (NMP).

Le **procédé ACN** inclut la préparation de la charge d'alimentation, l'extraction, la purification ainsi que la purification et la récupération du solvant [Agence de l'environnement (E&W), 1999 n° 7]. L'oxygène peut démarrer une polymérisation non recherchée et il est éliminé de la charge d'alimentation en la lavant avec une solution de nitrite de sodium. Les hydrocarbures lavés sont ensuite distillés pour séparer les hydrocarbures C_3 . Les hydrocarbures mélangés par vaporisation sont contactés et absorbés dans l'acétonitrile, alors que les butanes et le butène ne sont, pour la plupart, pas absorbés. Le procédé ACN, riche en butadiène, est distillé et le butadiène est enlevé avec une certaine quantité de butènes, d'acétylènes et de butadiène 1,2. Une distillation supplémentaire aboutit au produit purifié. Les impuretés se désintègrent progressivement en raison de la dégradation du solvant ACN et sont retirées en effectuant une vidange du solvant à circulation forcée et en le diluant avec l'eau. Tous les polymères se séparent de la même façon que l'huile dans le coalesceur. L'acétamide et l'ammoniac sont éliminés dans une colonne de récupération de solvant par distillation et l'ACN récupéré est recyclé. Le procédé ACN peut rejeter des émissions d'acétonitrile, d'hydrocarbures et d'ammonium dans l'air (à partir des événements du réacteur, des événements de la colonne de récupération de solvant et durant le démantèlement de l'usine pour les opérations de maintenance) et de l'acétamide (des événements de la colonne de récupération de solvant). Les effluents peuvent être composés d'ammoniac et d'acétamide (provenant des événements de la colonne de récupération de solvant), de l'acétonitrile (lors de la formation d'eaux usées) et du nitrite de sodium / nitrate (lors de la désoxygénation des eaux usées). Des déchets solides sont composés des polymères issus du procédé de distillation.

Lors du procédé NMP (Figure 7.8), l'extraction à contre-courant de la charge d'alimentation produit un flux de butènes purs et un flux de butadiène [Agence de l'environnement (E&W), 1999 n° 7]. Le solvant est régénéré sur une base continue dans des cuves d'évaporation sous vide pour éliminer les solides polymériques. Les acétylènes et les hydrocarbures C_5 sont séparés par distillation, en ajoutant du nitrite de

sodium qui agit comme un décrassant pour inhiber la formation de polymères. Des rejets d'hydrocarbures dans l'air peuvent provenir des événements du réacteur et des bacs de stockage et lors des opérations de démantèlement de l'usine pour les travaux de maintenance. Des effluents potentiels incluent du n-méthyl-pyrrolidone et du nitrite de sodium dans les purges du processus. Une boue résiduelle est formée par la régénération du n-méthyl-pyrrolidone épuisé et contient du NMP, des polymères NMP, du nitrate de sodium et du butadiène.

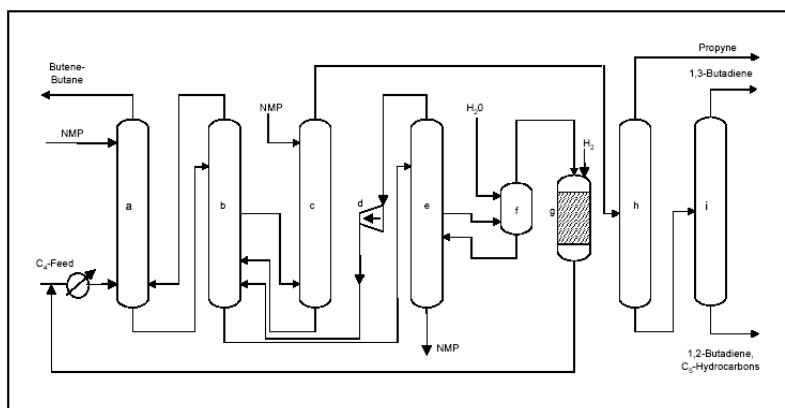


Figure 7.8 : distillation extractive du butadiène avec le NMP

Annotation : a) appareil de lavage principal (bac, laveur) ; b) rectificateur ; c) appareil de lavage successif ; d) compresseur centrifuge ou à vis ; e) tour de dégazage ; f) appareil de lavage à eau ; g) réacteur d'hydrogénation (en option) ; h) première distillation ; i) deuxième distillation [Agence de l'environnement (E&W), 1999 n° 7].

7.2.6 Déshydrogénation catalytique du propane en propylène

Le propylène peut aussi être produit par déshydrogénation catalytique du propane. La production de propylène par déshydrogénation du propane intéresse seulement les producteurs qui désirent augmenter la production de propylène relative à l'éthylène et qui ont un accès disponible au GPL.

La compagnie North Sea Petrochemicals d'Anvers utilise le procédé Lummus-Houdry pour la déshydrogénation catalytique du propane en propylène. Les aspects financiers unitaires de ce procédé sont très dépendants du rapport coût propylène / propane et le procédé requiert beaucoup d'énergie. Une technologie de pointe fut développée par UOP (appelée Oleflex). Thai Olefins a déjà une usine opérationnelle en Thaïlande et BASF-Sonatrach prévoit de construire une usine à Tarragone en Espagne. Une autre usine est en cours de construction en Malaisie.

Il existe d'autres techniques pour augmenter la production de propylène relative à l'éthylène (par exemple, ABB-Lummus et IFP disposent chacun de procédés de transformation de la métathèse de l'éthylène et du butylène afin de fabriquer du propylène et qui peuvent être utilisés pour optimiser les rendements du craqueur là où la demande de propylène est élevée relativement à l'éthylène). Le propylène peut aussi être produit par craquage catalytique amélioré (un processus de raffinage dans lequel on utilise le catalyseur ZSM-5 pour accroître le rendement en oléfine), ou en utilisant le craquage catalytique profond (DCC) aux mêmes fins. Aucune des techniques mentionnées précédemment n'est censée offrir des résultats significatifs quant à l'amélioration environnementale par rapport aux technologies de vapocraquage existantes et elles revêtent une certaine importance seulement pour des emplacements et conditions commerciales spécifiques.

7.2.7 Produits chimiques et utilités auxiliaires

Un certain nombre de produits chimiques et utilités auxiliaires sont utilisés pour aider le procédé de vapocraquage, dont on peut citer les suivants :

- la vapeur de dilution est utilisée pour réduire la pression partielle des hydrocarbures dans les fours de craquage et pour réduire la formation de coke. Elle peut être générée par vaporisation de l'eau du fractionnement primaire

- l'hydroxide de sodium, quelquefois mélangé aux amines, est utilisé pour éliminer l'acidité du gaz de traitement comprimé
- le méthanol pour sécher les circuits de refroidissement avant le démarrage ou pour dissoudre les hydrates d'hydrocarbures solides
- les agents antisalissures dans les unités de pyrolyse, de compression, d'extraction du butadiène, du dépropaniseur et du débutaniseur.
- les antioxydants pour fixer le butadiène.
- l'hydrogène pour fixer l'essence brute et pour hydrogéner les acétyléniques dans les coupes C_2 , C_3 , C_4
- les catalyseurs d'hydrogénation (généralement pour les métaux précieux sur un support inerte)
- les agents de séchage du gaz (généralement pour les tamis moléculaires)
- un four pour la régénération des agents de séchage
- l'agent d'extraction pour la récupération du butadiène
- les réseaux de torche comme élément de sécurité au cas où l'usine s'arrête et au démarrage. Le gaz de combustion est exigé pour les flammes pilotes des torches. Les contrôles sont exigés pour assurer une opération sans fumée
- l'azote pour des périodes de repos permanentes ou intermittentes (maintenance)
- la vapeur d'air et d'air renforcé pour le décokage des fours utilisés pour le craquage
- les usines sont généralement équipées de trois grands compresseurs (un utilisé pour le gaz intermédiaire, un pour la réfrigération de l'éthylène et un pour la réfrigération du propylène). Ces compresseurs utilisent fréquemment des turbines à vapeur. Les entraîneurs des turbines à vapeur peuvent être aussi utilisés pour les pompes à eau de chaudière, les pompes à huile à circulation forcée (les charges d'alimentation de naphta et gasoil seulement), les pompes à eau à circulation forcée et les pompes à eau de refroidissement.
- les analyseurs des gaz de fumée de pyrolyse et autres systèmes échantillons (circuit fermé ou à brûler avec la torche).

7.3 Niveaux de consommation et d'émissions

7.3.1 Facteurs influant sur la consommation et les émissions

Les facteurs génériques susceptibles d'influer sur la consommation et sur les émissions dans les procédés de COGV (composés organiques fabriqués en grand volume) ont été étudiés au Chapitre 4.4. De plus, il existe des facteurs spécifiques qui sont nécessaires à la compréhension des données concernant les procédés de transformation des oléfines "inférieures" [CEFIC, 2000 n°110.]

7.3.1.1 Définition des limites de l'unité de production et degré d'intégration

Un certain nombre d'opérations, telles que le prétraitement de la charge d'alimentation, la récupération ou l'hydrogénation du butadiène, la stabilisation thermique ou l'hydrotraitement de l'essence, la concentration ou l'extraction du benzène ainsi que la manipulation du goudron (résidu du gasoil lourd utilisé comme charge d'alimentation) sont directement associées à la production d'oléfines. Des usines d'oléfines totalement intégrées qui utilisent le naphta ou le gasoil comme intermédiaire sont susceptibles d'inclure certains ou l'ensemble de ces procédés associés à l'intérieur des limites du craqueur, mais ces opérations peuvent être réalisées dans des installations séparées, qui traitent également les flux provenant d'autres usines.

Les usines d'oléfines doivent être équipées des utilités de base (vapeur, alimentation électrique et eau de refroidissement) ainsi que la fourniture pour le traitement des eaux usées. Elles doivent également intégrer une installation de combustion pour pouvoir brûler les gaz résiduels en cas de perturbation et pendant certains processus industriels intermittents. Dans un nombre restreint de cas seulement, l'usine d'oléfines est une unité de production entièrement indépendante avec des services spécifiques. Le plus fréquemment, l'usine d'oléfines fait partie d'un complexe pétrochimique et/ou de raffinage intégré(s), où les utilités communes sont fournies par les installations technologiques centrales.

Les usines d'oléfines sont fréquemment utilisées pour la récupération des flux de purge et les dégazages provenant d'autres unités (des usines à polymères par exemple), ce qui, dans un site intégré, rend inutile leur élimination. Les résidus issus du procédé de craquage d'intermédiaires lourds comme le gasoil pourront également être réutilisés ensuite comme fioul pour un cycle de vaporisation et pour produire de l'énergie.

Les émissions totales en oléfines "inférieures" dépendront donc de la définition des limites de l'usine et des procédés associés utilisés dans le périmètre du craqueur. On estime donc que les limites des usines d'oléfines "inférieures" sont les suivantes :

	Les limites incluront normalement	Les limites peuvent inclure
Dans le périmètre des installations	<ul style="list-style-type: none"> * Fours de craquage * Fractionnement primaire/refroidissement à eau * Compression des gaz craqués/ élimination des gaz acides/ séchage * Fractionnement à froid * Systèmes de refroidissement * Fractionnement à chaud (seulement pour les craqueurs de gaz) * Unités d'hydrogénation en fonction des besoins * Stockage des produits intermédiaires 	<ul style="list-style-type: none"> * Prétraitement des charges (pour éliminer les contaminants) * Procédés associés (par exemple la purification du propylène, l'extraction du butadiène), la stabilisation thermique de l'essence, l'hydrotraitement, la manipulation de goudron/ de résidus * Traitement de l'eau déminéralisée et de l'eau d'alimentation de chaudière * Chaudières auxiliaires / installations de production d'énergie * Systèmes d'eau de refroidissement * Systèmes de traitement (entier ou partiel) des effluents * Torche
Hors du périmètre des installations	<ul style="list-style-type: none"> * Production et fourniture d'énergie * Production de vapeur et vaporisation * Fourniture de services complémentaires (par exemple air, nitrogène) * Traitement (entier ou partiel) des effluents * Stockage principal 	<ul style="list-style-type: none"> * Chaudières auxiliaires * Fourniture des eaux de refroidissement/ retour * Torche

7.3.1.2 Questions relatives aux charges d'alimentation

Les niveaux des émissions sont, en règle générale, indiqués "par tonne d'éthylène". Cependant, cet usage peut causer des problèmes lorsqu'il faut comparer des résultats industriels car les émissions réelles ne concernent pas uniquement la production d'éthylène mais également la production d'autres oléfines et des intermédiaires sélectionnés.

Les émissions, mesurées sur la base du "par tonne d'éthylène", auront tendance à être inférieures dans les usines utilisant des gaz intermédiaires par rapport aux usines, qui utilisent du naphta ou du gasoil. De manière générale, plus le poids moléculaire de l'intermédiaire augmente, plus le taux de conversion d'un hydrocarbure en oléfines "inférieures" baisse. À titre d'exemple, environ 80 % de l'éthane est transformé en éthylène durant le procédé de craquage alors que le rendement en éthylène, à partir du naphta, s'élève généralement à 30-35 %. Toutefois, le craquage d'éthane ne produit pratiquement pas de propylène (la deuxième oléfine par ordre d'importance), tandis que la production de propylène à partir du naphta peut atteindre 70 % d'éthylène.

Même le craquage d'intermédiaires identiques offre la possibilité de modifier la proportion de produits de grande valeur en réglant le degré de sévérité du craquage en fonction des besoins spécifiques du producteur. La sévérité du craquage et le type d'intermédiaire utilisé peuvent également influencer, entre autres, sur la durée du cycle opératoire du fourneau (durée entre le décokage par vapeur et le décokage par air) ou sur la durée du cycle de conversion de l'acétylène (durée entre les régénérations), ce qui peut entraîner un effet secondaire sur les émissions spécifiques. La prudence est de mise lorsque l'on compare les niveaux des émissions sur une base de "par tonne d'éthylène". Une évaluation comparative des performances industrielles prend souvent en considération d'autres ratios, tels que l'usage par tonne du produit éthylène, l'usage par tonne d'oléfines (éthylène plus propylène) et l'usage par tonne de produits chimiques de grande valeur (éthylène, propylène, hydrogène récupéré, butadiène et benzène).

Certains intermédiaires pour usines d'oléfines donnent lieu à des émissions particulières. Les unités de craquage de l'éthane, récupéré directement dans les puits pétroliers, devront habituellement éliminer et purger le CO₂ présent naturellement avant d'envoyer la charge d'alimentation dans les fours de craquage. Il en est de même pour les unités qui traitent les gaz récupérés des complexes de raffinage intégrés ; elles devront normalement éliminer les composés du soufre et d'autres impuretés en trace avant de charger les fours ou l'installation de récupération situés sur le site de l'usine.

Les unités de craquage de gasoil ou de gasoil sous vide sont plus complexes que les craqueurs alimentés avec de l'éthane, du GPL (Gaz Pétrole Liquéfié) ou du naphta, et sont situés le plus souvent sur des sites pétrochimiques et de raffinage intégrés. Le rendement en éthylène par tonne de charge d'alimentation est habituellement inférieur et nécessite des investissements et des étapes de traitement supplémentaires afin de gérer le volume relativement plus important de produits de fioul lourd issus du processus de craquage. Le soufre présent dans les charges d'alimentation liquides génère une production plus élevée de H_2S et de composés de gaz acides durant le procédé de craquage, qui devront ensuite être éliminés avant d'alimenter l'installation de récupération. Ce résultat est obtenu en utilisant des techniques standard de traitement du raffinage tel que le lavage caustique ou aux amines, dont les composés de gaz acides seront par la suite récupérés sous forme de soufre élémentaire ou brûlés pour former du SO_2 , en fonction de la configuration du site. De telles usines, alimentées par des intermédiaires lourds, produisent une quantité considérable de goudron de vapocraquage dans lequel le soufre résiduel est concentré. Sur un site intégré, ce produit est habituellement mélangé au réservoir de fioul lourd ou brûlé afin de générer de la vapeur sur les chaudières auxiliaires. En général, ce sont des facteurs tels que le rendement inférieur en éthylène, la nécessité d'éliminer les composants résidus du soufre utilisé comme charge d'alimentation et l'obligation de traiter la production de goudron issue du vapocraquage, qui augmentent les émissions spécifiques d'une usine d'oléfines alimentée avec du gasoil par rapport à une usine utilisant le naphta, le GPL ou l'éthane comme charge d'alimentation.

7.3.1.3 Niveau de capacité opérationnelle

La capacité d'une unité (mesurée en tonnes de production d'éthylène) peut avoir un impact sur les émissions spécifiques, en particulier sur les émissions dans l'air. La technique utilisée pour évaluer les émissions non canalisées (fugitives) ne tient pas compte du rythme de production ou de la taille de la source. Compte tenu du fait que la plupart des usines d'oléfines présentent un nombre similaire de procédés unitaires et de points-source, les usines ayant une faible capacité de production et utilisant des intermédiaires avec des rendements inférieurs en éthylène auront tendance à émettre des émissions spécifiques dans l'air disproportionnellement élevées. Le niveau de capacité des usines d'éthylène européennes a augmenté en passant d'une capacité initiale installée moyenne de 220 kt/an dans les années soixante à 550 kt/an pour la période 1990-1995. Il est considéré que le "niveau de capacité mondiale" actuel se situe autour de 600-800 kt/an [CEFIC, 1999,n°43].

7.3.1.4 Vieillesse des usines

Les usines plus anciennes auront tendance à souffrir d'un désavantage technologique dans le sens où le taux de conversion des fours, la sélectivité, la spécification de l'équipement rotatif ainsi que le rendement énergétique global sont inférieurs aux données d'une usine moderne. Les usines plus anciennes ont plus d'évacuation d'émission directes pour faire face à des situations anormales ou d'urgence, par exemple des déverses dans l'atmosphère des soupapes de sûreté (par contraste au système fermé). Il se peut aussi, que les systèmes de récupération de l'énergie, le rendement des chaînes de compression, les systèmes de contrôle et l'équipement à haute fiabilité, tout autant d'outils indispensables pour éviter les émissions fugitives, soient moins développés dans les usines plus anciennes. C'est pour cette raison, que les émissions spécifiques des usines plus anciennes peuvent être plus importantes que celles des usines modernes.

Le profil de l'âge actuel des craqueurs en Europe est représenté à la Figure 7.9. Beaucoup d'opérateurs ont remplacé de manière sélective les équipements et les systèmes opératoires lorsqu'il a été démontré qu'un bénéfice financier pourrait s'en suivre. Il en résulte un certain nombre de modifications sur la quasi-totalité des usines depuis leur construction initiale. Ces modifications concernent souvent des améliorations qui ont un impact direct ou indirect sur les émissions (par exemple le remplacement des pompes à joint d'étanchéité unique composé d'unités à double système d'étanchéité et l'installation de SCD - système de contrôle décentralisé). Toutefois dans la pratique, les gros travaux de remise à neuf des vieilles usines sont souvent limités par l'encombrement excessif de ladite usine et par l'extrême proximité des autres usines sur des complexes déjà en activité.

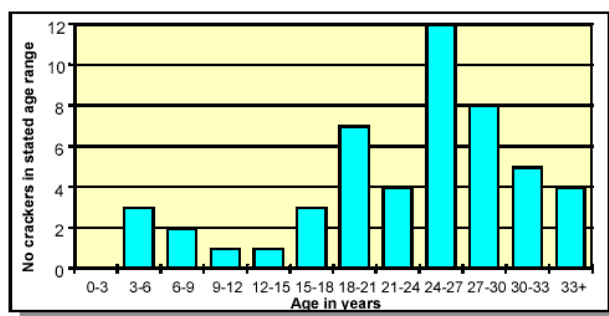


Figure 7.9 : tranches d'âge des craqueurs européens
[CEFIC, 1999 n°43]

7.3.2 Émissions dans l'air

Le Tableau 7.5 résume les principaux polluants et leurs sources ainsi que la gamme des niveaux d'émission constatée dans la plupart des craqueurs européens. Des informations plus détaillées concernant les principaux procédés unitaires seront fournies dans les sections suivantes.

Source	Polluants				
	NO _x	SO ₂	CO	COV	Particules
Fours/ appareils de chauffage alimentés au gaz	X	X	X	X	
Turbines alimentées au gaz	X	X	X	X	
Chaudière à combustible liquide	X	X	X	X	X
Points-source ⁽³⁾	X	X	X	X	X
Travaux de maintenance				X	
Emissions non-canalisées				X	
Opérations de décokage	X		X	X	X
Élimination de gaz sulfureux		X			
Fours de régénération	X	X	X	X	
Facteur d'émission (kg/t d'éthylène)	1,0-2,8	0,01-3,3 ⁽¹⁾	0,2-1,0	0,03-6,0	0,05-1,5 ⁽²⁾

1. Inclut les unités de gasoil et de gasoil sous vide contenant jusqu'à 1 % de soufre dans la charge d'alimentation
2. Inclut les unités qui brûlent du goudron de vapocraquage dans des chaudières auxiliaires.
3. Events à l'air libre, points d'échantillonnage, torches, stockage intermédiaire [Federchimica, 2000 n°123]

Tableau 7.5 : principales émissions issues des procédés d'oléfines "inférieures"
[CEFIC, 2000, n°110]

Les émissions COV des points source ne représentent aucun danger lorsqu'elles proviennent d'installations industrielles qui fonctionnent correctement. Des émissions COV fugitives peuvent se produire en raison de fuites et dégager des odeurs.

7.3.2.1 Zone des fours (marche en régime constant)

La zone des fours est définie comme cette section du procédé comprenant les dispositifs de chauffage à pyrolyse équipés des échangeurs thermiques pour la production de vapeur haute pression ainsi que tout réchauffeur de vapeur fonctionnant séparément. Ce périmètre ne comprend pas les chaudières auxiliaires et les fours de régénération.

En termes de volume et de polluants, les émissions dans l'air les plus significatives sont issues de la combustion de carburants dans les fours de craquage à pyrolyse. Les conditions d'exploitation de fours de craquage sont souvent modifiées dans le but d'assurer la distribution de produit souhaitée ; ceci peut avoir un impact sur le contrôle optimal du processus de combustion [Federchimica, 2000 n°123].

Une enquête du CEFIC regroupe les réponses de 39 producteurs d'oléfines "inférieures" couvrant 42 craqueurs (soit plus de 80 % des vapocraqueurs) et 441 fours. Des données concernant les émissions de monoxyde de carbone et d'oxydes d'azote sont indiquées au Tableau 7.6.

	CO (mg/Nm ³)		NO _x (mg/Nm ³)	
	Nombre	Echelle	Nombre	Echelle
Echelle totale	35	0,2-620	39	61-250
Niveau 1	12	0,2-12	13	61-110
Niveau 2	12	12-30	13	110-143
Niveau 3	11	30-620*	13	145-250

* Inclut deux valeurs, indiquées comme étant > 250 mg/Nm³, dont on suppose qu'il s'agit d'une erreur.
Les conditions de référence n'ont pas été recueillies lors de l'enquête CEFIC, mais les données concernant la concentration peuvent être interprétées comme des moyennes horaires à des conditions normales de température et de pression, 3 % oxygène, gaz sec.

Tableau 7.6 : réponses à l'enquête CEFIC concernant les émissions de CO et de NO_x
[CEFIC, 2000 n°110]

Émissions de dioxyde de soufre. Parmi les sociétés interrogées au cours de l'enquête CEFIC, 22 ont indiqué des niveaux d'émissions de SO₂ compris entre 0,1-100 mg/Nm³ (moyenne horaire à des conditions normales de température et de pression, 3 % oxygène, gaz sec). Tous les niveaux d'émissions, sauf 3, sont inférieurs à 20 mg/Nm³, ce qui correspond à la valeur escomptée en présence de gaz résiduels peu sulfureux (méthane/hydrogène). C'est pour cette raison que les émissions de SO₂ ne sont habituellement pas très significatives pour les vapocraqueurs.

Émission de particules. Parmi les sociétés interrogées au cours de l'enquête CEFIC, 15 ont indiqué des niveaux d'émissions compris entre 0,2-25 mg/Nm³. Ces réponses correspondent aux informations données par [InfoMil, 2000 n°83]

7.3.2.2 Zone des fours (opérations de décokage)

Tous les fours de craquage nécessitent un décokage périodique afin d'éliminer l'accumulation de carbone sur les serpentins radiants. Cette couche de carbone agit comme un isolant et exige une surchauffe des tuyaux métalliques pour maintenir la conversion de l'intermédiaire souhaitée. À un certain niveau prédéterminé et dicté par la métallurgie des serpentins, le four doit subir un décokage afin de rétablir sa performance ; la combustion transforme le carbone en dioxyde de carbone. La durée des cycles, bien qu'elle se situe en général dans une fourchette de 14 à 100 jours, varie considérablement selon le type d'intermédiaire, la configuration des serpentins et les degrés de sévérité opératoires. Toutefois, il est important de constater, que le niveau d'accumulation de carbone dépend du facteur temps, et par conséquent, les fours qui nécessitent des décokages fréquents seront habituellement moins concernés par les problèmes d'accumulation que ceux dont les cycles sont plus étendus.

Parmi les sociétés interrogées au cours de l'enquête CEFIC, 14 ont déclaré des émissions de particules comprises 8-600 mg/Nm³, bien que les chiffres les plus élevés correspondent aux valeurs maximales observées pendant le cycle de dépoussiérage à sec. Les émissions issues du décokage ne sont pas surveillées par des instruments conçus à cet effet (par exemple des analyseurs automatiques en continu) étant donné que le décokage des fours est une activité opérationnelle peu utilisée (seulement 3 % du temps). Le contrôle des opérations est essentiel pendant le décokage afin de minimiser les émissions de particules. On procède généralement à une inspection visuelle du point d'émission et à une surveillance étroite des paramètres du procédé (par exemple les températures).

Des émissions de CO situées sur une échelle de 1-2700 mg/Nm³ (moyenne horaire à des conditions normales de température et de pression, 3 % oxygène, gaz sec) ont été signalées. Les valeurs les plus élevées ont à nouveau été relevées au démarrage de l'opération.

7.3.2.3 Torchage

L'ensemble des installations de craquage est équipé de systèmes de torchage du gaz pour permettre une élimination sécurisée de tout hydrocarbure ou hydrogène qui ne pourra être récupéré durant le processus de traitement. Ceci est tout particulièrement le cas pendant des arrêts imprévus et pendant le démarrage lorsque les flux intermédiaires n'ont pas encore atteint les compositions exigées par la production de produits aux normes.

Il se peut qu'il existe un besoin de torchage particulier durant la phase de démarrage du craqueur. La durée de la période de démarrage dépend de facteurs tels que la durée/ la nature de l'arrêt qui a précédé, le type d'installation (s'il en existe) qui a été ouverte pour les travaux de maintenance et le degré d'intégration de l'usine. La période de démarrage peut varier entre 15 heures et plusieurs jours et peut

générer jusqu'à 60 tonnes/heure de gaz issus du four de craquage, qui nécessitent un torchage [UBA Autriche, 2000 n°133].

Il semblerait que le démarrage de certains vapocraqueurs soit obtenu sans torchage en effectuant l'étape de fractionnement avec de l'éthylène pur et ensuite en introduisant progressivement les effluents gazeux du four [Bairlein, 1997 n°135]. Le démarrage sans torchage présente deux avantages : une réduction importante du volume des rejets gazeux et des émissions sonores réduites. Il est important de veiller à ce que la période de démarrage prolongée ne provoque aucune augmentation globale des émissions et ne compromette pas le bon fonctionnement de l'unité ou les systèmes déclencheurs à haute fiabilité. Dans les usines modernes, les coûts d'investissement supplémentaires pour un démarrage sans torchage sont très faibles et les usines existantes peuvent être améliorées et rénovées dans le cadre d'un plan financier acceptable [UBA Autriche, 2000 n°133].

Le démarrage sans torchage n'est toutefois pas un dispositif technologique autonome qu'il est possible d'acheter pour l'installer ensuite sur l'ensemble des sites. Ce dispositif ne pourra être installé que dans des usines qui possèdent d'importantes installations de stockage (pour l'éthylène, le propylène, les fractions C₄ et les produits hors normes) et qui sont intégrées dans un complexe pétrochimique ou dans une grande raffinerie avec un réseau de gaz de combustion. De plus, la possibilité d'utiliser des installations de fractionnement pour le recyclage dépend largement de l'aménagement des bâtiments et matériels existant. Le démarrage sans allumage de la torchère représente donc plutôt un concept qu'une technologie spécifique ou encore un mode opératoire. L'étendue de son applicabilité dans des installations nouvelles ou existantes aussi bien que son impact sur les émissions globales dépendent de la configuration du site et ces caractéristiques peuvent varier considérablement. La faisabilité technique du temps de mise en œuvre nécessite une étude au cas par cas.

Parmi les 38 sociétés qui ont répondu à l'enquête CEFIC [CEFIC, 2000 n°110], toutes disposent d'au moins une torchère à flammes hautes. Onze craqueurs sont équipés d'une seule torchère à flammes hautes ; 16 craqueurs possèdent deux torchères (flammes hautes/hautes ou hautes/basses) et les autres possèdent plus de deux systèmes d'élimination à la torchère. Les écarts des quantités d'hydrocarbures envoyées au torchage sont les suivants :

	kg de charge d'alimentation d'hydrocarbures / t d'éthylène de produit
Niveau 1	0,003-2,2
Niveau 2	2,4-18
Niveau 3	21-50

La perte de matériel habituellement acceptée pour une capacité opérationnelle dans le quartile supérieur tourne autour de 0,3-0,5 % de charge d'alimentation d'hydrocarbures dans l'usine. Ce qui correspond à une variation de 5 à 15 kg d'hydrocarbures par tonne d'éthylène en fonction de l'intermédiaire, dont la plus grande partie serait acheminée vers le circuit de torchère [CEFIC, 2000 n°110].

7.3.2.4 COV des points sources

Un cycle de production normal ne génère que très peu de COV issus du craquage, car ils sont soit réutilisés dans le même procédé, soit utilisés comme combustible ou encore acheminés vers des procédés associés sur un site intégré. Il se peut que des émissions de COV non négligeables et issues des usines d'éthylène soient rejetées par intermittence lors du démarrage et de l'arrêt de l'usine ou encore lors de perturbations techniques ou en cas d'urgences. Les émissions de COV peuvent provenir des dispositifs de décompression, de rejets dans l'atmosphère intentionnels de matériaux non-conformes ou des opérations de décompression et de purge du matériel pour les travaux de maintenance. Les défauts des dispositifs de compression de gaz craqué et du compresseur pour machines frigorifiques représentent des sources potentielles d'émissions de COV à court terme et à taux élevé. La source principale des émissions de benzène durant un fonctionnement normal est la purge d'huile lubrifiante du compresseur de gaz craqué. En général, les émissions intermittentes, tous les dispositifs de décompression et les purges d'urgence sont brûlés à la torchère au travers de la purge de traitement principale, qui est habituellement contrôlée. En général, la soupape de sécurité du déméthaniseur décharge dans l'atmosphère mais la soupape n'est utilisée que très peu fréquemment et émet principalement de l'hydrogène et du méthane. Les COV provenant de sources telles que le gaz de combustion du four de craquage, le décokage du four pyrolyse, l'élimination des gaz acides et la régénération du catalyseur d'hydrogénation ne sont en général pas significatives [Rentz, 1999 n°114].

La plupart des hydrocarbures sont rejetés à cause des fuites et du brûlage des gaz résiduels. Aux Pays-Bas, les émissions COV furent attribuées pour 72 % aux fuites du matériel d'appoint, des pompes, etc. ,

pour 18 % au torchage et aux perturbations, pour 1 % aux pertes dues au stockage et à la manutention, pour 5 % à la combustion et pour 4 % à d'autres émissions du processus de traitement. Environ 73 % des émissions de COV peuvent être considérées comme un phénomène indépendant de la production (fuites et pertes dues au stockage, etc.) mais dépendant de la durée du procédé de production (par exemple de la capacité de production). Les 27 % restant sont totalement liées à la production. Ainsi, environ 80 % de toutes les émissions (à l'exclusion de la combustion et du stockage) sont imputables aux émissions fugitives et 20 % au torchage. [Rentz, 1999 n°114].

Des informations, quelque peu dépassées, [CE COV, Forces Armées, 1990 n°116] démontraient que les émissions de COV issues du vapocraquage étaient composées de 50 % de paraffines, de 30 % d'éthylène, de 10 % d'oléfines (y compris le propylène) et de 10 % d'autres substances. La part totale des émissions de COV situées dans la fourchette 0,5-4,9 kg / t d'éthylène était attribuée :

- * aux hydrocarbures saturés ($C \geq 2$) 0,3-2,5 kg / t éthylène
- * à l'éthylène 0,1-1,0 kg / t éthylène
- * à d'autres hydrocarbures insaturés (C_2 - C_5) 0,1-0,5 kg / t éthylène

Les différents pays adhérant à l'inventaire européen CORINAIR 90 indiquaient une vaste gamme de facteurs d'émission de COV allant de 0,841 à 5 kg / t de produit d'éthylène [Rentz, 1999 n°114]. Toutefois, pour les Pays-Bas, il a été calculé un facteur d'émission de COV inférieur (0,6 kg / t de produit d'éthylène) [IEEA, 1999 n°118].

Les émissions spécifiques représentent 147 g/t de produit pour les émissions de benzène provenant du stockage et de 22,1 g/t de produit pour l'ensemble des émissions COV provenant des réservoirs à toit flottant [Rentz, 1999 n°114].

Le CEFIC signale que les émissions de purge de chaque usine européenne sont toutes inférieures à 60 tonnes/an. En présumant une moyenne de 400 kt/an et par craqueur, cela équivaut à <0,15 kg COV / tonne d'éthylène. Ce chiffre est largement inférieur à ceux cités par d'autres sources (0,5 à 5 kg COV / tonne d'éthylène) car la définition du CEFIC des points-source ne tient pas compte des émissions fugitives, des émissions de torchage et des émissions des fours. Les valeurs totales communiquées par le CEFIC au Tableau 7.5 sont plus comparables.

La CE a estimé [CE DGXI, 1992 n°23] que la production européenne d'éthylène génère un total d'émissions de COV dans l'atmosphère de 14 kt/an (sur la base d'une capacité de production de 13,8 millions de tonnes par an).

(Note : une partie de la fluctuation apparente entre les données de perte de COV (ci-dessus) pourrait très bien être imputée à l'utilisation de techniques de mesure différentes sur différents sites).

7.3.2.5 Emissions fugitives

Les vapocraqueurs sont des unités larges et complexes englobant un nombre important d'équipements fortement susceptibles de laisser échapper des émissions fugitives. Les émissions fugitives peuvent provenir des presse-étoupes de soupape, des brides de pipeline, des extensions de lignes (non obturées), des soupapes de surpression et d'autres composants appartenant aux tuyauteries ainsi que des joints de compresseur et de pompe et des points d'échantillonnage mentionnés ci-dessus. De nombreux flux de procédé sont légers (contenant au moins 20 % de substances dont la pression de vapeur est supérieure à 300 °Pa à 20 °C) et à haute-pression (1500-3000 kPa). Des pertes fugitives peuvent par conséquent représenter une proportion non négligeable de l'ensemble des émissions du vapocraquage et il existe des exemples d'émissions fugitives qui représentent les deux tiers du total des émissions COV [InfoMil, 2000 n°83]. L'expérience d'un des complexes d'oléfines a montré que les soupapes défectueuses représentent 60-70 % de l'ensemble des émissions fugitives (y compris les machines tournantes et les dispositifs de sécurité), alors que la part liée aux brides est relativement faible (<10 %).

7.3.3 Émissions dans l'eau

Il existe trois flux d'effluent spécifiques au procédé de vapocraquage, à savoir : l'eau de procédé, la soude caustique usée et le tambour de décokage à vapeur d'eau (si installé). De plus, le vapocraquage peut aussi générer des purges d'eau de chaudière ou réfrigérantes et de l'eau de surface ou usée. Les principaux polluants incluent : les hydrocarbures, les déchets solides inorganiques dissous et les particules, les matériaux susceptibles d'exercer une demande chimique ou biologique en oxygène et des quantités en trace de cations métalliques (voir Tableau 7.7).

Polluants	Sources
Composants aromatiques monocycliques (naphtalène et phénol) et d'autres hydrocarbures. Sulfates.	Purge condensée sur la vapeur de dilution, eau de la tour, eau de lavage, décokage
Chaux éteinte, sulfate de sodium et sodium thiosulfate.	Unité d'élimination des gaz acides
Coke, goudron et huile	Fuite et écoulement accidentels, échantillonnage
Polymères	Déshydratation des boues
Huiles anthracéniques (produit de polymérisation C ₂)	Hydrogénation d'acétylène
Formules Zn/Cr et Zn/P, acide hypochloreux et sulfurique, sulfates	Purge d'eau de refroidissement
Coke dans l'eau	Systèmes de décokage par voie humide
Phosphates, amines	Vidange vapeur de chaudière

Tableau 7.7 : effluents polluants et leurs sources
Basé sur [CEFIC, 1999 n°54] [CE DGXI, 1993 n°8] et [InfoMil, 2000 n°83]

7.3.3.1 Eau de procédé

Durant le procédé de vapocraquage, les hydrocarbures sont craqués en présence de vapeur de dilution afin d'améliorer la sélectivité des réactions aux produits d'oléfines désirés. Cette vapeur est ensuite condensée et doit être éliminée des produits issus du four, avant qu'ils ne soient traités ultérieurement et séparés. L'eau de procédé correspond à la vidange de la vapeur de dilution condensée. L'eau de procédé peut contenir du phénol et d'autres hydrocarbures dissous ou suspendus. L'eau de procédé est toujours soumise à des traitements ultérieurs [CEFIC, 2000 n°110].

Une enquête du CEFIC a concerné plus de 80 % de la capacité de production d'éthylène européenne (les 38 réponses pertinentes représentent 42 craqueurs dans 34 sites). Parmi les craqueurs étudiés, 32 utilisent d'une certaine façon le procédé de génération de vapeur de dilution (DSG), qui permet la récupération et le recyclage dans des fours d'au moins 90 % des rejets d'eau de procédé. Sur les 6 craqueurs restants, certains sont des craqueurs de gasoil (pour lesquels le système DSG n'est pas applicable) et ces craqueurs acheminent directement l'eau de procédé vers une unité technique de traitement.

Le facteur d'émission des craqueurs utilisant un système DSG est situé dans une fourchette de 0,03 à 2 m³/t d'éthylène, alors qu'il est situé entre 0,03 et 7 m³/t pour l'ensemble des craqueurs.

7.3.3.2 Soude caustique usée

Les gaz acides (le dioxyde de carbone, les mercaptans, l'acide hydrosulfurique) sont épurés du flux opératoire (système de compression du gaz craqué) en utilisant de l'hydroxyde de sodium (caustique). La soude caustique usée est purgée du bas de la tour de lavage en milieu alcalin. La composition et le volume exacts de la soude caustique usée sont directement liés à la teneur en soufre dans la charge d'alimentation mais dépendent aussi de la sévérité du craquage et du fonctionnement de la tour de lavage en milieu alcalin. Le COD avant le traitement est généralement compris entre 20-50 g/l et les autres composants sont :

- * l'hydroxyde de sodium (0,5-5,0 % wt)
- * le sulfure de sodium (0,5-5,0 % wt)
- * le carbonate de sodium (0,5-10,0 % wt)
- * les hydrocarbures dissous (0,1-0,3 % wt) incluant jusqu'à quelques centaines de ppm de benzène
- * les hydrocarbures liquides peuvent être présents (incluant les phénols et les crésols si le naphta ou les intermédiaires lourds ont été craqués)
- * les carbonyles, les mercaptans, les cyanures et les diènes en plus petites quantités.

La teneur en sulfure de ce flux aqueux est généralement de 10 g de sulfure/te d'éthylène. Le contenu total en sel indiqué est de 0,12 à 1,10 kg/te d'éthylène lorsque l'on utilise l'oxydation à l'air (5 cas) et de 1,3 à 6,0 kg/te d'éthylène lorsque l'on utilise l'acidification (10 cas). Les usines utilisant l'oxydation à l'air pour traiter les rejets de soude caustique usée auront tendance à avoir une charge en sel totale supérieure aux usines utilisant la neutralisation des acides [CEFIC, 2000 n°110].

7.3.3.3 Flux d'effluent aqueux total

Cet effluent inclut tous les flux aqueux quittant l'unité centrale, y compris la purge du circuit d'eau de refroidissement, la vidange des générateurs de vapeur et l'eau de procédé ainsi que les flux de soude caustique usée. Lors de l'enquête du CEFIC, il a été demandé aux personnes sondées d'ignorer les eaux

de pluie ainsi que l'eau de nettoyage et de rinçage associées aux travaux de maintenance. Cependant, dans de nombreux cas, tous les flux aqueux provenant de n'importe quelle source, traversent certaines ou toutes les installations de traitement et, dans le cadre d'une enquête, la responsabilité de chaque installation ne peut pas être facilement définie. Par conséquent le régime d'écoulement de l'ensemble des effluents aqueux peut varier considérablement (par tonne d'éthylène) en fonction des exigences en gestion de l'eau spécifique à chaque site. Les facteurs qui influent sur la quantité des effluents sont [CEFIC, 2000 n°110]:

- * Si l'installation est équipée d'un système de génération de la vapeur de dilution
- * Si le circuit de refroidissement utilisé est de type "passage unique" ou "circuit fermé"
- * Si le rejet de chaux éteinte est incinéré ou traité dans une unité d'oxydation à l'air
- * Si les eaux de surface et les eaux utilisées pour les travaux de maintenance sont acheminées par l'unité de traitement des effluents.

Les ratios charge hydrocarbure / vapeur de dilution habituels sont 0,5/6 à 1 pour les charges d'alimentation de four liquides, 0,7/0,9 pour les craqueurs utilisant le gasoil comme intermédiaire et 0,3/0,5 pour les craqueurs de gaz. Sur une base de par tonne d'éthylène, la fourchette est donc entre 1 t/t et 4 t/t. Sans utiliser le procédé de vapeur de dilution, la contribution du flux d'eau de procédé au flux total des eaux usées de l'usine est donc aussi comprise entre 1 et 4 m³/t d'éthylène. Les systèmes de génération de vapeur de dilution sont d'une façon générale conçus pour recycler environ 90 % de l'eau de procédé (par exemple un taux de purge de 10 %), ce qui réduirait la contribution de l'effluent aqueux de cette source de 0,1 à 0,4 m³/t d'éthylène.

Le flux d'effluent aqueux quittant l'unité centrale est toujours soumis à un traitement successif, qui peut inclure [CEFIC, 2000 n°110]:

- Un système de stripping à vapeur dans 30 cas (8 sans)
- Une étape de décantation pour éliminer les charges solides en suspension sans huile (système de séparation API ou CPI) dans tous les cas rapportés (37 réponses)
- Un bio traitement final (24 réponses positives)

Le Tableau 7.8 montre la quantité et la qualité des effluents avant le traitement (le flux quittant l'unité centrale, en amont du traitement final) et après traitement. Les données sont basées 39 réponses obtenues lors de l'enquête CEFIC représentant 42 craqueurs sur 34 sites. Le traitement final est rapporté pour réduire la charge COT (carbone organique total) de 68 à 96 % (basé sur 19 rapports). Les eaux usées après traitement ont aussi une quantité de charges solides en suspension < 50 mg/ (valeur habituelle à la sortie d'un séparateur standard API) et un pH 6 à 9 [CEFIC, 2000 n°110]:

Echelle	Volume (m ³ /éthylène)			COT (g/t éthylène) ⁽⁵⁾			COT (mg/l) ⁽⁵⁾		
	Pré traitement (1)	Post-traitement (1)	Nb Off	Pré traitement (2)	Post-traitement (6)	Nb Off	Pré traitement (3)	Post-traitement (4,6,7)	Nb Off
Total	0,02-8,5	0,02-8,5	36	13-2700	2-800	26	30-1650	1,8-330	26
Niveau 1	0,02-1,5	0,02-1,5	12	13-210	2-23	9	3-100	1,8-13	9
Niveau 2	1,5-2,5	1,5-2,5	12	220-400	30-60	9	120-200	15-33	9
Niveau 3	2,5-8,5	2,5-8,5	12	430-2700	65-800	8	200-1650	46-330	8
1. La valeur la plus basse (0,02) est vraisemblablement une valeur aberrante et la valeur suivante la plus basse est 0,3. La fourchette exclut les données des usines utilisant un système de refroidissement à passage unique, mais inclut les données des usines, qui ne sont pas équipées d'installations de récupération de la vapeur de dilution d'une tour de fractionnement primaire / tour d'extinction à eau. 2. La valeur la plus haute (2 700) est peut être une valeur aberrante et la valeur suivante la plus élevée est 1400. 3. Seulement deux valeurs dépassent 400 4. Si exprimé en COD, la fourchette totale est 5-800 ppm 5. Les réponses émises en unité de COD ont été converties en COT utilisant un facteur de 2,5 (COD/COT = 2,5). Certaines charges organiques sont composées d'hydrocarbures contenant de l'oxygène incluant le méthanol (environ 10 ppm), acétaldéhyde (environ 15 ppm) et des traces d'acétone et acide acétique [Autriche UBA, 2000 n°133]. 6. La fourchette inclut les données des usines non équipées de systèmes d'oxydation biologique 7. Il est nécessaire de suggérer que les valeurs les plus basses sont peut être dues à des différences dans la technique analytique et / ou dans les hypothèses en déterminant la contribution de l'effluent d'oléfine inférieure à une installation de traitement des eaux usées centrale.									

Tableau 7.8 : résultats de l'enquête CEFIC pour la quantité totale d'effluents avant et après le traitement
[CEFIC, 2000 n°110]

7.3.4 Déchets solides

Le vapocraquage effectué sur du gaz naturel ou du naphta génère assez peu de déchets solides, bien que la production soit plus significative avec le gasoil comme charge d'alimentation. Les déchets consistent pour la plus grande part en boues organiques et en coke. Toutefois, des déchets spécifiques proviennent des catalyseurs et des adsorbants usés et des purges de solvants. De plus, il existe des déchets génériques tels que des huiles usées, des cartouches et des filtres d'huile ainsi que des adsorbants séchant à l'air (voir Chapitre 4.3).

* **Boues organiques.** Les boues organiques sont composées de matières liquides, huileuses ou solides accumulées durant un cycle de fabrication normal, le démarrage, la fermeture ou encore durant le drainage et le nettoyage de l'unité de traitement. Habituellement les boues organiques proviennent des séparateurs PAP, du système d'huile de trempe, du méthanol usé, de l'huile de lubrification usée, des résidus de pied de colonne des cuves et des décanteurs ainsi que des polymères éliminés des filtres et des tamis des pompes.

* **Coke.** Les fins de coke sont récupérées du dépoussiérage des gaz durant le décokage.

* **Catalyseurs usés.** Les catalyseurs (à partir de l'acétylène, du butadiène, de l'hydrogénation du naphta par vapocraquage et des unités DeNO_x) ont une durée d'activité économique d'environ 5 ans. Lorsque le rendement atteint un niveau inacceptable, les catalyseurs usés sont généralement (23 cas sur 26) renvoyés au fournisseur pour récupérer le métal précieux.

* **Adsorbants usés.** Les adsorbants de séchage (oxyde d'aluminium, tamis moléculaires) ont une durée d'activité économique habituelle de 3 à 4 ans. En général, ils sont envoyés en décharge contrôlée après l'étape de régénération ou de désactivation.

* **Purge de solvant.** Les quantités substantielles de gaz acide (en particulier le dioxyde de carbone) sont habituellement éliminées du gaz craqué ou de la charge d'alimentation en utilisant une amine ou un système de stripping/d'absorption chimique. Le solvant sélectionné est souvent appauvri par les matières transformées et doit être régénéré pour récupérer ses propriétés. Cependant, afin de préserver la qualité du solvant et de limiter l'accumulation de sous-produits perturbateurs, il sera nécessaire de le purger de temps en temps ; il en résultera des déchets mi-solides ou des liquides lourds. Ces déchets sont généralement incinérés.

Après avoir extrait ces résidus de coke issus du nettoyage de la cuve de goudron (limité au craquage de charges lourdes) le total des déchets solides d'un craqueur est censé représenter 0,05 à 6,0 kg/t d'éthylène [CEFIC, 2000 n°110]. Les estimations des quantités des déchets spécifiques sont indiquées au Tableau 7.9.

	Catalyseur /desséchants ⁽²⁾		Boues organiques ⁽³⁾		Coke	
	Nombre d'usines	Kg/t d'éthylène	Nombre d'usines	Kg/t d'éthylène	Nombre d'usines	Kg/t d'éthylène
Niveau 1	11	0,009 - 0,005	11	0,05 - 0,12	12	0,011 - 0,07
Niveau 2	11	0,06 - 0,084	11	0,13 - 0,64	12	0,085 - 0,154
Niveau 3	12	0,09 - 0,965	11	0,7 - 4,48	12	0,159 - 7,1 ⁽¹⁾

(1) 35 résultats étaient < 0,58 kg/tonne
 (2) Les chiffres dépendent de la méthode comptable et de l'éventuelle présence de déchets issus des cycles de fermeture (lorsque les réacteurs et les sécheurs doivent être rechargés)
 (3) L'étendue de la gamme dépend de la façon d'évaluer les quantités de déchets.

Tableau 7.9 : réponses de l'enquête concernant l'accumulation des catalyseurs / desséchants, boues organiques et coke.
 [CEFIC, 2000 n°110].

7.3.5 Consommation d'énergie

Le procédé de vapocraquage d'oléfines est hautement endothermique ; il nécessite à la fois des traitements à des températures élevées (>800 °C) pour l'étape de dissociation de la charge d'alimentation et la mise en oeuvre de procédés de séparation cryogénique (qui font appel à des technologies de froid industriel à des températures descendant jusqu'à -150 °C) pour séparer et purifier les produits. C'est pour cela que les vapocraqueurs ont été conçus comme des unités à haute intégrité énergétique, qui récupèrent le plus possible l'énergie qui doit être fournie en amont du procédé en vue de réaliser le processus de séparation. Cette technique est habituellement réalisée en faisant monter la vapeur à haute pression dans la zone des fours ; celle-ci est ensuite utilisée pour entraîner les turbines de compression des gaz craqués et des systèmes de refroidissement.

La globalité de l'énergie employée par les craqueurs représente le facteur d'influence le plus important

pour le calcul du coût de conversion de la charge d'alimentation sélectionnée en produits d'oléfines désirés. Il s'agit donc d'une information sensible sur le plan commercial puisqu'elle fournit un indicateur essentiel dans le rendement d'une usine donnée. Le CEFIC a rassemblé des informations confidentielles sur l'énergie communiquées par ses membres et qui permettent d'élaborer une analyse à caractère anonyme de l'industrie dans son ensemble. Une comparaison usine par usine s'avère extrêmement difficile, tout particulièrement en ce qui concerne la consommation d'énergie, secteur dans lequel les effets liés aux intermédiaires, l'intégration énergétique du site ainsi que la taille et l'âge de l'unité ne sont que quelques-uns des facteurs qui influent sur le rendement. De plus, pour établir une comparaison significative, il faut tenir compte de toutes les formes d'énergie (combustibles brûlés directement ou indirectement, importations/exportations de vapeur et consommation/ production d'énergie).

Bien que le CEFIC n'ait pas réussi à vérifier tous les chiffres relatifs à la consommation d'énergie et à l'émission de CO₂ obtenus au cours de l'enquête, il a réalisé de simples contrôles de cohérence afin de pouvoir identifier d'évidentes aberrations de données, notamment [CEFIC, 2000 n°140]:

- * Le ratio {GJ par tonne d'éthylène / GJ par tonne d'oléfines} donne un indice simple de la sévérité du craqueur. Toutes les 42 valeurs sont comprises entre 1,0 et 1,84 ; trois valeurs se situant en dessous de 1,4 et quatre valeurs au-dessus de 1,7.
- * Les ratios {GJ par tonne d'éthylène / tonnes CO₂ par tonne d'éthylène} reflète un facteur d'émission de l'utilisation de l'énergie. Toutes les 42 valeurs sont comprises entre 13,6 et 19,9 ; trois valeurs se situant en dessous de 16,5 et quatre au-dessus de 19,0.
- * Les ratios {GJ par tonne de "X" / tonne CO₂ par tonne de "X"} ont été vérifiés dans toutes les réponses à des fins de cohérence.

Pour cela, une approche normalisée utilisant des facteurs de conversion d'énergie appropriés a été adoptée. L'analyse a été réalisée en fonction de deux paramètres : par tonne de production d'éthylène et par tonne de produits chimiques de grande valeur (GV) (éthylène, propylène, butadiène, benzène et la production d'hydrogène à haut degré de pureté). Cette approche est communément employée dans d'autres études comparatives industrielles de référence pour identifier les grands changements en fonction de la charge d'alimentation sélectionnée. Le Tableau 7.10 montre que l'éthane est la charge d'alimentation ayant le meilleur rendement énergétique pour la production d'éthylène.

Charge d'alimentation	GJ/ par tonne d'éthylène	GJ/ par tonne de PGV
Éthane	15 – 25	12,5 – 21
Naphta	25 – 40	14 – 22
Gasoiil	40 - 50	18 - 23
1 GJ (Giga Joule) = 10 ⁹ Joules		

Tableau 7.10 : consommation d'énergie avec différents intermédiaires
[CEFIC, 2000 n°110]

La consommation d'énergie d'usines à butadiène est fonction de la difficulté du travail de séparation (c'est-à-dire des niveaux élevés de reflux) et du choix du produit réfrigérant (gaz pressurisé ou liquéfié). La consommation d'énergie dépend également de conditions locales telles que le coût de l'électricité/ de la vapeur et les conditions environnementales ambiantes. Elle peut par conséquent varier de 5,8 à 9,5 GJ par tonne de butadiène [CEFIC, 1999 n°54].

7.3.5.1 Consommation globale d'énergie

La consommation globale d'énergie des craqueurs est montrée à la Figure 7.10, mais étant donné qu'elle ne prend pas en compte les facteurs tels que l'échelle, l'âge, l'emplacement ou l'intermédiaire, il est évident qu'il n'y a aucun rapport clair de cause à effet. L'analyse montre cependant que la consommation d'énergie baisse de <25 - >40 GJ/t quand elle est exprimée en "par tonne d'éthylène" à <15 - >20 GJ/t quand elle est exprimée en "par tonne de produits chimiques à haute valeur". Il est donc important de reconnaître la nature multi-charge/multi-produit des usines d'oléfines et la possibilité d'émettre des comparaisons trompeuses en se basant sur référence unique (sur la production d'éthylène par exemple).

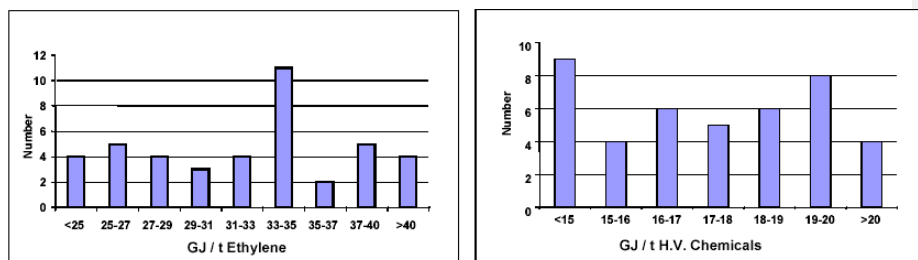


Figure 7.10: consommation d'énergie d'un craqueur [par tonne d'éthylène et produits de grande valeur (GV)]
[CEFIC, 2000 n°140]

7.3.5.2 Émissions de dioxyde de carbone

La Figure 7.11 décrit les émissions de CO₂ y compris celles issues de la production d'énergie et de vapeur de l'usine. La majorité des usines fonctionne en dessous de 2,1 tonnes de CO₂ par tonne d'éthylène et un nombre considérable d'usines fonctionne en dessous de 1,5 tonnes de CO₂ par tonne d'éthylène. Comme dans l'analyse globale, ces chiffres diminuent considérablement lorsqu'ils sont comparés aux produits chimiques GV d'une valeur moyenne de 0,9 te CO₂/t PGV et d'une plage moyenne allant de <0,7 te CO₂/t à >1.3 te CO₂/t.

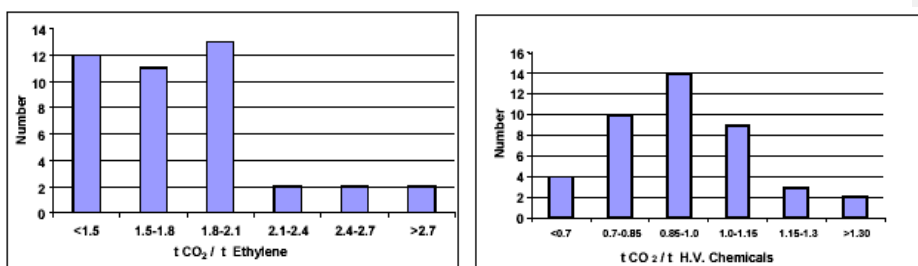


Figure 7.11: émissions de dioxyde de carbone [par tonne d'éthylène et produits de grande valeur (GV)]
[CEFIC, 2000 n°140]

7.3.5.3 Age de l'usine

La Figure 7.12 compare l'utilisation de l'énergie des craqueurs construits avant et après 1975, afin de donner un aperçu de l'influence de l'âge de l'usine sur cette composante. Il n'existe aucune corrélation évidente entre l'âge et le rendement d'une usine (le fait que des usines plus anciennes soient nécessairement moins efficaces que des unités plus récentes). En revanche, il est plus probable qu'il s'agisse de la conséquence des réinvestissements continus engagés dans ces usines, principalement destinés à maintenir une position concurrentielle par rapport aux "premiers de la classe". L'utilisation de l'énergie est le facteur ayant la plus grande influence sur le coût de conversion et pour cette raison, de nombreux producteurs ont, depuis l'origine de la construction, remplacé les fours, modifié les groupes de compresseurs etc.. Tandis que la plupart de ces changements trouvent leur origine dans le besoin d'augmenter la capacité de production, ils ont également contribué à une amélioration globale de l'efficacité énergétique.

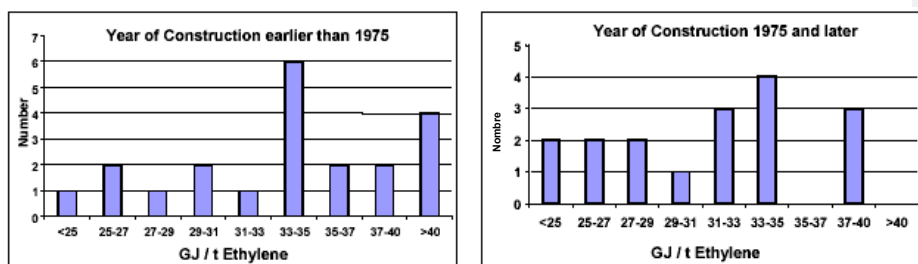


Figure 7.12: consommation d'énergie et âge de l'usine
[CEFIC, 2000 n°140]

7.3.5.4 Taille de l'usine

La Figure 7.13 étudie l'impact possible de la taille de l'usine en comparant la consommation d'énergie des usines ayant une capacité inférieure à 450 kt avec celle des usines ayant une capacité supérieure (l'échelle moyenne des usines en Europe). Encore une fois, aucun rapport évident de cause à effet ne peut être établi entre la taille et la consommation d'énergie d'une usine, en particulier en ce qui concerne les unités de grande taille.

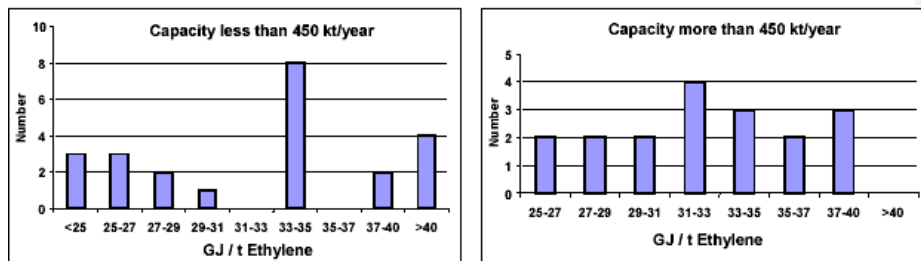


Figure 7.13: consommation d'énergie et taille de l'usine
[CEFIC, 2000 n°140]

De nombreux facteurs ont une influence sur l'utilisation de l'énergie des usines d'oléfines. Au fil des années, des améliorations considérables ont pu être apportées dans le domaine de l'efficacité énergétique des fours, des machines et des équipements tournants ainsi que des procédés de séparation. Il est possible d'affirmer avec certitude que l'industrie, dans son ensemble, a su réagir à ces développements en opérant des modifications sur les machines et équipements existants et en procédant à des expansions majeures. En effet, aujourd'hui, très peu d'usines fonctionnent avec la même capacité et le même équipement mis en service initialement. Sur la base d'une unité "par tonne de PGV", ce processus de développement ininterrompu a contribué à maintenir la performance énergétique à un niveau constant. L'influence importante de l'utilisation de l'énergie sur le coût de conversion est également un facteur motivant en faveur de la poursuite de ce processus.

7.3.6 Exemple d'usines

Certains Etats membres ont transmis des informations sur les performances environnementales de leurs propres usines d'oléfines "inférieures", qui ont été résumées, avec les données de la Banque mondiale, dans le tableau suivant. La collecte de ces informations n'a pas été coordonnée conformément à un quelconque protocole paneuropéen, bien qu'il y ait pu avoir des protocoles au niveau des Etats membres. Les informations sont présentées dans différents formats et devraient être considérées comme des exemples concrets des performances industrielles. Une analyse approfondie de ces données peut exiger des informations complémentaires de l'Etat membre d'origine.

7.3.6.1 Les Pays-Bas

Sources	Types	Polluants	Facteurs d'émission (kg/tonne de produit)		
			Producteur A	Producteur B	Producteur C
Fours	Combustion	NO _x	0,3	1,05	0,27
		CO	0,008	3,4	0,62
		Particules	inconnu	0,4	inconnu
Craqueurs et installations reliées	Source ponctuelle	COV	0,007	0,001	0,040
		Benzène	-	-	-
	Fugitive	COV	0,17	0,40	0,035
		Benzène	0,0003	-	0,0044

Tableau 7.11 : émissions dans l'air des trois vapocraqueurs hollandais en 1998
[InfoMil, 2000 n°83]

Source	Destination	Polluants	Facteurs d'émission (kg/tonne de produit)		
			Producteur A	Producteur B	Producteur C
Oxydation alcaline	Egout public (A)	Sulfate / thiosulfate		0,87	0,0002
	STEP (B)	HAM	0,04	0,076	
	STEP (C)	HAP	<0,001	0,0004	ne s'applique pas
		HAP (naphtalène)	<0,001	négligeable	ne s'applique pas

Tableau 7.12 : rejets d'eaux usées des trois vapocraqueurs hollandais en 1998
[InfoMil, 2000 n°83]

Polluants	Producteur B		Producteur C	
	Concentration des effluents	Réduction rendement (%)	Concentration des effluents	Réduction rendement (%)
CMA	0,2 µg/l	>99	inconnu	>99
Charbon actif pulvérulent	1,6 µg/l	85	inconnu	>99

Tableau 7.13 : rendement des stations d'épuration centrales dans le traitement des effluents de deux craqueurs hollandais
[InfoMil, 2000 n°83]

7.3.6.4 Allemagne

Selon [UBA (Allemagne), 2000 n°91], un vapocraqueur allemand, qui a une capacité de production d'éthylène de 438 kt/an, génère des émissions (moyenne sur une demi-heure) de monoxyde de carbone (50 mg/m³), de carbone total (10 mg/m³) et de poussière (2 mg/m³). Il a été mesuré de façon répétée des teneurs en dioxyde de sulfate de 4,5 mg/m³ et de dioxyde d'azote de 120 mg/m³. Le Tableau 7.14 fournit des informations sur les émissions et sur la consommation de deux autres usines allemandes.

Milieu	Données émissions / consommation	
	Usine 4 (Intérieur N° B1) ⁽¹⁾	Usine 4a (Intérieur N° B24) ⁽²⁾
Gaz résiduels	NOx 100 mg/m ³ (valeur estimée) CO 10 mg/m ³ (valeur estimée) Total C 12 mg/m ³ (valeur estimée)	SO ₂ 35 mg/m ³ NOx 80 – 140 mg/ m ³ (80 mg/ m ³ avec SCR, 5 mg/m ³ NH ₃) CO 100 mg/m ³ Total C 10 mg/m ³ Poussière 5 mg/m ³
Eaux usées	Affluent 1 : eaux usées (sans prétraitement) = 40 m ³ /h avec DCO de 150 mg/l (0,12 kg/t) Affluent 2 : eaux usées (après prétraitement et avant traitement final) = 8,5 m ³ /h avec DCO de 1000 mg/l (0,17 kg/t) Total eaux usées (par exemple la somme des affluents 1 et 2) avant traitement final = 0,95 m ³ /t avec DCO de 300 mg/l (0,28 kg/t)	Eaux usées de traitement avant traitement : quantité = 170 m ³ /h (~ 2 m ³ /t produit) DCO < 500 mg/l (<1,0 kg/t) DBO < 200 mg/l (<0,4 kg/t) Chlorure < 1000 mg/l (<2,0 kg/t)
Déchets solides	Les déchets recyclés : 48 tpa coke, huile craquée et d'autres boues issus d'une usine pétrochimique (combustion thermique), 156 m ³ / a métal contenant des catalyseurs usés (régénération). Déchets pour la combustion : 1,5 tpa polymères organiques, 30 tpa huiles de lubrification, 20 tpa de triéthylène glycol	<u>Encore utilisé</u> : 5-20 tpa métal contenant des catalyseurs usés (régénération), tous les 2 à 5 ans. <u>Elimination dans une usine de combustion</u> : 1200 tpa de boue dans API, 120 tpa de résidus de distillation, 100 tpa de boue du nettoyage des cuves, 60 tpa de condensés de compresseur, 10 /a huiles de lubrification, 5 tpa de méthanol, 2 tpa de polymères, 1 tpa de glycol.
Energie	<u>Entrée</u> : vapeur (à 105 bar) 15 t/h, vapeur (à 30 bar) 10 t/h, vapeur (à 5 bar) 15 t/h Force motrice 12 MW. <u>Sortie</u> : vapeur (à 5 bar) 5 t/h	<u>Sortie</u> : 100 t/h vapeur à haute pression
Matières auxiliaires	<u>Entrée</u> : 40 t/h eau de traitement, 10000 t/h eau de refroidissement, 5 t/h eau brute, 1500 N m ³ /h N ₂ , 1500 N m ³ /h air de régulation, 1000 N m ³ /h air comprimé. <u>Sortie</u> : 10 t/h eau de traitement	
Note 1 : capacité de production : 550 kt/an d'éthylène, 400 kt/an de propylène, 230 kt/an d'hydrocarbures C ₄ , 580 kt/an d'essence, 150 kt/an de pétrole mi-lourd craqué, 430 kt/an du gaz de chauffage. Note 2 : capacité de production : 720 kt/an d'éthylène		

Tableau 7.14 : données sur les émissions et la consommation des vapocraqueurs allemands [UBA (Allemagne), 2000 n°91]

7.3.6.3 Suède

Une usine suédoise avec une capacité de 400 kpta rend compte de consommations pour 1998 de 11 750 TJ de fioul, de 310 GWh d'électricité et de 1 168 kt/an de charges d'alimentation (naphta, propane et butane) pour une production totale de 1 165 kt/an d'éthylène, de propène, de MTBE et de quelques fractions lourdes [SEPA, 2000 n°76]. Les émissions et les décharges n'étaient pas disponibles pour la chaîne de production mais les valeurs totales sont indiquées au Tableau 7.15. Bien qu'elles ne soient pas quantifiées, les émissions provenant du démarrage et de la fermeture des usines étaient considérées moins graves par rapport aux émissions générées durant tout le cycle de production. L'installation fonctionne normalement pendant cinq ans, entre des périodes de fermeture et de travaux de maintenance.

	Total émissions 1998 (tonnes) ⁽²⁾	Emissions spécifiques (kg/tonne de charge d'alimentation) ⁽⁵⁾
COV	573 ^{(1) (4)}	0,49
NO _x	344 ⁽³⁾	0,29
SO ₂	<1	
CO ₂	600000	1,05
Poussière	25	0,02
Huile	1,8	0,0015
Phénol	0,019	1,6 x 10 ⁻³
Total N	3,2	0,0027
Total P	0,45	0,00039
1. COV estimé à partir des mesures des gaz - trace (SF ₆) 2. Déterminé à partir des mesures et du calcul (toutes les données d'un laboratoire accrédité) 3. Le total des émissions NO _x est inférieur à la moitié de la valeur mesurée il y a onze ans 4. Le total des émissions COV représente environ 40 % de la valeur de 1998 5. Toutes sauf 3 kt de charges d'alimentation sont converties en produits (406 kt d'éthylène, 212 kt propylène, 31 kt MTBE) et par conséquent les valeurs sont très proches des valeurs 'par tonne de produit'		

Tableau 7.15 : émissions d'un craqueur d'éthylène suédois en 1998
[SEPA, 2000 n°76].

7.3.6.4 Banque mondiale

Un craqueur de naphta type, produisant 500 kt/an d'éthylène intégré dans un complexe pétrochimique, peut émettre 2500 tpa d'hydrocarbures éthyléniques (propylènes et hydrocarbures éthyléniques). Les chaudières, les dispositifs de chauffage du cycle de production, les torchères et d'autres installations de production (par exemple les régénérateurs de catalyseur) émettent des particules, du CO, du NO_x (200 tpa), du SO_x (600 tpa). Les émissions COV varient entre 0,6 et 10 kg/tonne d'éthylène (les COV sont composés de 75 % d'hydrocarbures éthyléniques et de 20 % d'hydrocarbures insaturés, dont environ la moitié sont de l'éthylène et 5 % des aromatiques). Le flux d'eaux usées de ce craqueur de naphta type serait de 15 m³/heure contenant du DBO (100 mg/l), du DCO (1500-1600 mg/l), des solides en suspension (100-400 mg/l), de l'huile et de la graisse (30-600 mg/l), du phénol (200 mg/l) et du benzène (100 mg/l) [Banque mondiale, 1998 n°99].

7.4 Techniques à prendre en considération pour déterminer les MTD

Seul un nombre limité de procédés et d'opérations unitaires utilisés dans les installations de vapocraquage laisse échapper des émissions polluantes car il est vrai qu'en raison de la vraie nature de l'opération incluant des hydrocarbures volatiles inflammables, dangereux et parfois toxiques, traités à hautes pressions, l'unité doit être confinée. Les techniques de prévention et de contrôle concernant ces unités susceptibles de libérer des émissions sont décrites dans le paragraphe suivant [CEFIC, 2000 n°111].

7.4.1 Procédés alternatifs

Les compagnies aspirent constamment à élargir la gamme des matières premières pour les craqueurs en utilisant des fractions à point d'ébullition élevé comme charge d'alimentation (par exemple le pétrole brut ou le résidu de raffinage), ce qui a accéléré la recherche dans le domaine des procédés alternatifs. Quelques procédés concernent l'exploitation commerciale tout en s'intéressant à l'utilisation des produits dérivés ainsi qu'aux charges opérationnelles élevées. Par exemple, UCC et Chiyoda ont développé un réacteur de craquage de technologie avancée (ACR) basé sur le site de Kureha Chem. Ind. Technology [Weissermel & Arpe, 1993 n°59]. Le réacteur ACR fonctionne avec différents intermédiaires lourds, y compris ceux contenant du sulfure, pour un craquage à une température de 2000 °C et à une pression de 3,5 bars dans un réacteur modéré par matériaux céramiques en présence de gaz de combustion issus du fioul et de la vapeur du procédé. Cette technologie permet en fait d'obtenir beaucoup plus d'éthylène (par exemple 38 % w/w avec le naphta comme charge d'alimentation) qu'avec une technologie conventionnelle.

La compagnie Lurgi a aussi développé un procédé qui injecte du pétrole brut préchauffé à 340 °C avec de la vapeur sur un lit composé de sable chaud dans un réacteur à lit fluidisé. Les températures atteignent 1300 - 1500 °C dans un intervalle de temps de 0,3 à 0,5 secondes. Le sable est éliminé de façon continue et toute trace de coke torché avant le sable est recyclé dans le réacteur [Wells, 1991 n°60].

La compagnie Philips Petroleum a, elle, développé un procédé "Trioléfin" pour le "disproportionnement" du propylène à partir de l'éthylène et du butylène [Wells, 1991 n°60]. Un flux propane-propylène démétanisé est envoyé dans un réacteur à une pression de 7 bars et à une température de 360-450 °C sur un catalyseur (basé sur les oxydes de molybdène, de cobalt, de tungstène ou de rhénium). Ces gaz de procédé sont fractionnés pour récupérer l'éthylène et le butène par recyclage du propane. La technique de conversion de propylène par passage (sur lit fluidisé) est d'environ 40 % et le rendement total est de 95 %.

L'Inde, le Brésil, la Suède et la Chine ont produit de l'éthylène à partir de la technique de déshydrogénation catalytique (déshydratation) de l'éthanol (qui peut avoir été produit par fermentation de la biomasse) [Weissermel & Arpe, 1993 n°59]. [Wells, 1991 n°60]. L'éthanol vaporisé est envoyé sur un lit fixe d'oxyde d'aluminium activé et d'acide phosphorique (ou oxyde d'aluminium activé et oxyde de zinc) à 296-315 °C. La chaleur pour la réaction endothermique est créée par la condensation de la vapeur. La température doit être contrôlée minutieusement afin de minimiser la formation de sous-produit à base d'éthanal ou d'éther. Les gaz de procédé sont refroidis brusquement, lavés à l'eau et épurés par un produit basique avant le séchage, la compression et la purification du carbone actif. Des eaux usées sont issues de ce procédé. Le rendement total est de 94 %.

En Afrique du Sud, la compagnie SASOL a dérivé charge d'alimentation de craquage de la gazéification du charbon et utilise le procédé Fischer-Tropsch pour produire de l'éthylène [Wells, 1991 n°60]. Ce procédé consiste en l'utilisation d'un catalyseur à base de fer dans un lit fluide recyclé à une pression de 150-450 bars. Cette technique permet non seulement la production d'oléfines légères et d'essence mais aussi la production en quantité significative de méthane. Ce procédé ne s'avère économique que si le prix du charbon est peu élevé.

Si la demande en propylène augmente plus vite que le besoin en éthylène, alors il est possible d'utiliser la réaction de la métathèse (disproportionnement) d'oléfines. La métathèse est une réaction chimique se traduisant par l'échange de groupes alkylidènes entre deux oléfines. L'exemple le plus simple est la réaction de deux molécules de propène pour former une molécule d'éthylène et une de butène (principalement 2-butènes). Les catalyseurs de réaction sont généralement basés sur le molybdène, le tungstène ou le rhénium. L'utilisation de la réaction de métathèse permet d'adapter les quantités de produit au ratio désiré [Autriche UBA, 2000 n°133].

7.4.2 Emissions dans l'air

Les techniques de prévention de la pollution et des contrôles concernant les six sources d'émissions dans l'air sont indiquées au Tableau 7.16. Lorsque cela est possible, il a été aussi indiqué les coûts d'application de ces techniques de prévention et de contrôle à ces sources, mais il est souvent difficile de généraliser les coûts car leur évaluation dépend de nombreux facteurs spécifiques à chaque usine et à chaque site.

Sources	Substances				
	NOx	SO ₂	CO	COV	Particules
Fours à gaz/ surchauffeurs de vapeur	X	X	X	X	
Gaz de purge de décokage	X	X	X	X	X
Torche			X	X	X
Emissions point-source				X	
Emissions fugitives				X	
Élimination des gaz acides		X			

Tableau 7.16 : principales sources des émissions dans l'air et leurs composants [CEFIC, 2000 n°111]

7.4.2.1 Fours à gaz et surchauffeurs de vapeur

De nombreuses techniques de prévention et de contrôle des émissions sont décrites dans les BREF (document de référence sur les meilleures techniques disponibles) relatifs aux grandes installations de combustion (LCP) mais les chapitres suivants décrivent leurs utilisations spécifiques dans les procédés d'oléfines "inférieures". Il est important de noter que les concentrations reportées dans ce chapitre s'entendent à une pression et une température normales avec 3 % d'oxygène dans les gaz brûlés secs.

Les émissions dans l'air les plus significatives issues du vapocraquage proviennent de la combustion des carburants dans les fours à gaz et dans les surchauffeurs de vapeur. Ces unités sont normalement alimentées avec un gaz de combustion (il s'agit d'un résidu interne du gaz de méthane et d'hydrogène

recyclé à partir de l'unité de séparation du craqueur). La composition du gaz de combustion varie en fonction de facteurs tels que la nature de l'intermédiaire, l'accès au gaz naturel et le degré de récupération de l'hydrogène ou des effluents gazeux. L'hydrogène présent dans le gaz de combustion fait augmenter la température de la flamme, qui elle provoque une augmentation jusqu'à 25 % du niveau de NOx produit mais réduit les émissions de dioxyde de carbone. Il faut d'abord comprendre l'équilibre entre l'énergie globale et les émissions pour le complexe industriel pour pouvoir évaluer l'intérêt de l'extraction de l'hydrogène. La substitution des gaz résiduels d'hydrogène/méthane par du gaz naturel à des fins de réduction des niveaux de NOx n'est pas une technique considérée comme normale en soi, car le mélange libéré hydrogène/méthane pourrait être utilisé comme fioul dans une autre unité.

Toutes les émissions dans l'air issues des fours de craquage peuvent être réduites lorsque que la conception et la configuration du four sont efficaces. Des fours modernes ont des rendements thermiques allant de 92 % à 95 % et ils utilisent des systèmes de récupération à forte chaleur. La récupération de la chaleur repose sur des équipements de génération de vapeur à haute pression (la vapeur récupérée étant utilisée pour actionner les turbines du compresseur dans les unités de séparation des craqueurs) et sur la récupération de la chaleur perdue des effluents gazeux (pour le préchauffage de l'air de combustion et de l'eau d'alimentation de la chaudière).

Les fours de vapocraquage incorporent généralement des technologies brevetées acquises sous licence auprès des firmes d'ingénierie suivantes : ABB Lummus, Kellogg, Brown & Root, Stone and Webster, Linde and Technip. Aucune conception n'est supérieure à une autre dans le domaine environnemental et le choix d'un vendeur particulier est plus fortement influencé par les coûts de montage, par les contraintes spécifiques pour manipuler des charges d'alimentation particulières et par la flexibilité opérationnelle. Il n'est pas rare d'avoir plus d'un fournisseur de four pour la même usine de vapocraquage.

Le caractère concurrentiel de la branche d'activité a conduit à des améliorations non négligeables dans la conception au cours des deux dernières décennies, plus particulièrement en ce qui concerne la conversion de l'intermédiaire en produits d'oléfines désirés et en termes d'efficacité énergétique et de performance opérationnelle. Les améliorations métallurgiques et mécaniques ont aussi permis la mise en service d'unités plus grandes. Les fours modernes sont en général capables de produire environ 80 à 100 kt/an d'éthylène comparé à la production moyenne des fours conçus dans les années soixante qui s'élevait à seulement 20-25 kt/an. Même des unités plus grandes avec une capacité de production de 150-200 kt/an sont en cours d'installation dans des nouvelles usines "mega-oléfines" qui produisent un million de tonnes, voire plus, d'éthylène par an.

Outre le dioxyde de carbone (dont l'efficacité énergétique est décrite à la Section 7.4.5), les produits de combustion principaux sont le NOx, le CO, les COV et potentiellement le SO₂. Les facteurs influant sur les émissions globales sont entre autres :

- * le fonctionnement avec des brûleurs conventionnels (haut - NOx), des brûleurs à faible taux d'émission de NOx ou des unités RSC DeNOx (bas - NOx)
- * l'utilisation de gaz de combustion d'hydrogène pur, de gaz de combustion avec une composition variable et / ou de combustibles liquides (augmentent la formation de NOx)
- * le contrôle de la combustion par des systèmes de contrôle avancés (option préférée) ou conventionnels (efficacité thermique maximale et CO minimal)
- * la purge des flux gazeux via les fours (voie d'élimination préférentielle)
- * l'utilisation du préchauffage de l'air de combustion ou des effluents gazeux issus des turbines à gaz (rendement thermique amélioré mais augmente la formation de NOx)
- * la réduction de la température de la flamme (soit par injection de vapeur soit par recyclage des effluents gazeux pour réduire la formation de NOx)
- * la diminution de la puissance du brûleur (en général cela provoque une augmentation du NOx)

7.4.2.1.5 Oxydes azotés

Le niveau de NOx est déterminé en premier par la température de la flamme, qui dépend de la technologie du brûleur, de la composition du gaz de combustion, de la géométrie du four, du surplus d'oxygène et, à un degré moindre, de la température de l'air ambiante et de l'humidité. L'utilisation de brûleurs conventionnels et du gaz naturel de chauffage pourra éventuellement provoquer une augmentation du niveau du NOx jusqu'à 250 mg/Nm³ d'effluents gazeux (avec un surplus d'oxygène normal de 3 %).

Avec des brûleurs bas NOx (LNB), il est possible d'atteindre des niveaux de NOx de 100-130 mg/Nm³ [InfoMil, 2000 n°83]. Les brûleurs ultra-bas NOx (ULNB) pourraient quant à eux atteindre des niveaux aussi bas que 75-100 mg/Nm³, en fonction de la concentration d'hydrogène dans le fioul et de la

flexibilité du brûleur requis. Les brûleurs LNB et ULNB emploient l'air étagé ou le fioul pour réduire le temps de séjour et les températures maximales à l'intérieur du brûleur, limitant ainsi la production de NO_x. Dans les nouvelles installations, l'intégration de brûleurs à faible taux d'émission de NO_x ne se traduit pas obligatoirement par un coût différentiel (ou marginal) et ces unités obtiennent les mêmes rendements que celles équipées de brûleurs conventionnels (mais ils requièrent plus de maintenance). En ce qui concerne les fours existants, le remplacement des brûleurs traditionnels par des brûleurs à faible taux d'émission de NO_x est onéreux et souvent en raison de la géométrie et de l'utilisation d'un nombre important de brûleurs ; en effet, cela impliquerait des modifications de la structure). De nombreux opérateurs de craqueurs ont maintenant de l'expérience dans l'utilisation des LNB et l'enquête du CEFIC a identifié 13 usines qui fonctionnent à 100 % avec des brûleurs LNB. Treize autres usines ont installé ce type de brûleur sur certains de leurs fours [CEFIC, 2000 n°110]. Le coût pour intégrer les LNB dans des fours déjà existant se situe entre le coût d'un simple remplacement des brûleurs et en définitive le coût d'un nouveau four.

Il est possible d'obtenir des niveaux inférieurs de NO_x en appliquant le système de réduction sélective catalytique (RSCRSC), indiquée aussi parfois comme technologie De-NO_x. Le système RSC implique la réduction des oxydes azotés avec le gaz ammoniac pour produire de l'azote et de l'eau. La réaction est possible grâce au contact des effluents gazeux et du gaz ammoniac sur un catalyseur approprié situé dans la zone de convection ou dans les batteries de four ou dans les cuves du four. L'injection du gaz ammoniac doit être contrôlée avec soin pour s'assurer que seule la quantité stœchiométrique ne soit injectée car tout surplus pourrait libérer des émissions de gaz ammoniac. Avec le système RSC, les émissions de NO_x peuvent être réduites jusqu'à 90 % ou d'environ 20 mg/Nm³ pour le gaz naturel, avec un échappement de NH₃ au-dessous de 5 mg/Nm³. Toutefois, de nombreux facteurs influent sur le rendement. La première variable ayant une influence sur la réduction de NO_x est la température et, pour un catalyseur donné, le rendement optimal est situé sur une échelle de +/- 10 °C de sa température opératoire [USEPA, 1993 n°136]. En dessous de cette température, l'activité du catalyseur est considérablement réduite, ce qui permet un échappement du gaz ammoniac non traité dans le réacteur. Il est tout autant important de noter que le gaz ammoniac, à des températures supérieures à 450 °C, s'oxyde en NO_x.

Les fours de craquage types sont conçus pour accepter une gamme d'intermédiaires (par exemple le naphta, le naphta/C₄s ou les GPL), une gamme de compositions de gaz combustibles et pour fonctionner selon différents modes (mode décokage, mode réserve de vapeur et avec des vitesses d'alimentation d'hydrocarbures entre 75 et 110 % de la conception) Avec des charges de gaz de combustion à haute teneur en hydrogène (la source normale de fioul pour les vapocraqueurs), le NO_x se situe à des niveaux de 15-50 % supérieurs que le gaz naturel [USEPA, 1993 n°136]. Tous ces facteurs influent sur la température du lit et/ou sur la vitesse spatiale au-dessus du lit, avec comme conséquence la diminution du rendement.

Les fours de craquage intégrant le système RSC, conformément à l'état de la technique, ont été configurés et ont été testés pour atteindre des émissions de NO_x de 60-80 mg/Nm³ avec un échappement de gaz ammoniac inférieur à 5 mg/Nm³. Cependant, il est évident que le rendement des unités RSC se détériore au cours d'un cycle opératoire d'un four, ce qui provoquera une augmentation des émissions de NO_x et/ou un échappement de gaz ammoniac plus important. Cette fourchette de teneur, invariablement réalisable, est donc semblable au rendement attendu d'une technologie d'un brûleur à très faible taux d'émission NO_x. Le système RSC requiert donc un équipement spécial pour transporter et pour manipuler les centaines de tonnes de gaz ammoniac, qui sont nécessaires chaque année pour réduire les émissions de NO_x d'un vapocraqueur de taille moyenne.

L'enquête du CEFIC a pu constater qu'il n'existe aucune application des systèmes non catalytiques (thermiques) DeNox (RSNC) dans les usines de vapocraquage en raison de la température de réaction élevée nécessaire. Toutefois, trois usines possèdent une expérience en matière de réduction catalytique sélective (RSC) alors qu'une usine possède une expérience en matière de gestion de l'ensemble de l'installation du four [CEFIC, 2000 n°110].

Dans l'enquête du CEFIC, les cinq craqueurs caractérisés par les niveaux d'émissions de NO_x les plus faibles (61-87 mg/Nm³) étaient équipés soit d'un brûleur à faible taux d'émission de NO_x soit d'un système de réduction catalytique sélective (RSC) ou encore d'une combinaison de ces deux technologies. Inversement, les cinq fours caractérisés par les taux d'émissions de NO_x les plus élevés (168-250 mg/Nm³) comprenaient deux fours, qui étaient totalement équipés de brûleurs LNB et deux qui en étaient partiellement équipés. Les brûleurs à faible taux d'émission de NO_x ne peuvent pas, dans tous les cas, garantir à eux seuls des faibles taux d'émission de NO_x et, très souvent, des résultats optimaux sont obtenus dans les seules usines, dont les chambres des brûleurs ont aussi été modifiées.

Le Tableau 7.17 fournit les coûts des techniques élaborées pour réduire les émissions de NO_x dans les fours de craquage. Le système RSC est assez coûteux et l'USEPA a communiqué que le coût d'installation d'une telle technologie s'élevait en 1991 à 2,5 millions \$ pour un nouveau four de taille moyenne de 84 MMBtu/h (approximativement 40-50 kg/an d'éthylène). Le système RSC exige une réserve pour un tirage mécanique, ce qui augmente le coût des modifications apportées sur les tirages naturels des fours existants. Les charges d'exploitation s'élèvent, pour ce type de four, à 121 k \$ par an avec un coût total annualisé de 452 k \$ [CEFIC, 2000 n°111].

Techniques	Niveaux de NO _x réalisable (mg/ Nm ³)	Coût supplémentaire ^{(1) (3)} (millions d'euros)	Coût de la réduction ⁽¹⁾ (euro/tonne NO _x)
Brûleurs à faible taux d'émission de NO _x	100-130 ⁽²⁾		
Brûleurs à très faible taux d'émission de NO _x	75-100 ⁽²⁾		
Système catalytique de-NO _x (RSC)	60-80 ⁽⁴⁾	2,5	11 000

(1) les coûts sont basés sur les données de [USEPA, 1993 n°136] sur une base de 1\$ = 1 euro. Les coûts ne sont pas montés en flèche depuis l'année de référence 1991 ; ils n'ont pas été corrigés en fonction de la taille du four car il existe de nombreux paramètres, qui influent sur ce dernier.

(2) avec les LNB/ULNB l'hydrogène enrichi dans le fioul peut atteindre jusqu'à 25 % d'émissions de NO_x.

(3) pour les nouveaux fours, la conception de base intègre les brûleurs LNB ou UNLB sans système RSC. Pour les fours modifiés, la conception de base intègre des brûleurs conventionnels sans système RSC.

(4) le meilleur rendement atteint avec toutes les conditions opératoires réunies.

Tableau 7.17 : coûts des techniques de réduction des émissions de NO_x pour les nouveaux fours ainsi que pour les fours modifiés.
[CEFIC, 2000 n°111].

7.4.2.1.2 Monoxyde de carbone

Les émissions de CO sont causées par un surplus d'oxygène dans le gaz de combustion. Pour des raisons d'efficacité, il est préférable de maintenir le surplus d'oxygène au niveau le plus bas possible, mais dans un environnement à faible taux d'oxygène, le niveau du CO augmente. Il est possible à la fois de minimiser les émissions de CO et d'obtenir des rendements élevés en utilisant un système de contrôle de combustion avancé, qui fournit une alimentation en combustibles efficace aux brûleurs bien conçus et aux chambres de combustion des fours. L'ensemble des techniques de contrôle d'un four, qui concerne le rythme de production, le degré de sévérité, l'efficacité thermique et les contraintes opérationnelles, comprend en général le contrôle de combustion avancée. Ce contrôle utilise normalement des analyseurs d'oxygène et de monoxyde de carbone issus des effluents gazeux. Ces analyseurs sont intégrés aux dispositifs de contrôle de combustion (par exemple le contrôle du tirage des fours). Le contrôle de combustion avancée peut atteindre des niveaux de CO de 0-20 mg/m³. Le coût d'immobilisation supplémentaire s'élève environ à 0,1-0,2 millions d'euros [CEFIC, 2000 n°111]. Etant donné que l'analyseur de CO est relié au système de contrôle de combustion avancée du four, il s'avère donc difficile de séparer un retour sur l'investissement marginal des bénéfices significatifs provenant de l'ensemble des techniques de contrôle du four améliorées.

7.4.2.1.3 Composés organiques volatils (COV)

Les émissions de COV libérées par les fours sont négligeables. Dans certains cas, les fours de craquage sont conçus pour intégrer un système de récupération des flux des gaz de purge et / ou d'autres gaz résiduels, car la technique de brûlage en four représente une méthode d'élimination plus efficace que les autres options. Le rendement en combustion atteint presque 100 %.

7.4.2.1.4 Dioxyde de soufre

Les émissions de SO₂ libérées par les fours alimentés au gaz sont, d'une façon générale, négligeables car le fioul consiste principalement en un gaz recyclé ou en un gaz naturel, qui ne contiennent pas de soufre.

7.4.2.2 Gaz de purge de décokage

Durant les procédés de craquage, les serpentins du four sont progressivement salis par le carbone. Les fours doivent par conséquent être décokés de façon régulière. Ce décokage peut être effectué dans un intervalle de temps allant de 14 jours à 100 jours en fonction de l'intermédiaire utilisé et du degré de sévérité opératoire sélectionné. Habituellement, les décokages s'effectuent "en ligne" en utilisant la

chaleur du four et en injectant de la vapeur ou un mélange d'air et de vapeur sur les serpentins afin de transformer le carbone en dioxyde de carbone. Le gaz épuré peut être déchargé vers :

- * un tambour de décokage traditionnel pour être ensuite utilisé dans d'autres fours équipés d'installations de dépolluissage humide (colonne de lavage par pulvérisation d'eau) ou de dépolluissage sec (cyclones dépolluiseurs, filtres à manche), ou
- * des tambours individuels de décokage pour chaque four, comme indiqué ci-dessus, ou
- * un réservoir pour canaliser le mélange air/vapeur de décokage dans la chambre de combustion du four (avec un temps de séjour approprié pour garantir une combustion totale des particules de coke).

L'installation d'un tambour de décokage avec une réduction des particules est relativement simple alors que le raccord à une chambre de combustion exige au moins une modification de l'ouvrage de maçonnerie et si possible la réinstallation de certains brûleurs. Toutes ces techniques sont susceptibles de diminuer considérablement les niveaux des émissions de particules.

L'opération de décokage est la source principale et potentielle des émissions de particules. Les mesurages peuvent être difficiles car l'opération est intermittente (en général 3 % du temps) et le niveau des émissions potentielles varie considérablement entre le démarrage du cycle de décokage (à son niveau le plus haut) et la fin du cycle (à son niveau le plus bas). En utilisant la méthode allemande TA par air (TA-Luft method) et selon l'efficacité du système d'élimination des particules, la concentration de particules constatée dans les gaz de purge pourrait être de 10 mg/Nm³ avec un filtre en tissu (inférieur à 1 mg/Nm³ avec un filtre compact amélioré) ou de 5-75 mg/Nm³ avec des ballons séparateurs électrostatiques [EIPPCB, protocole n°48]. Cependant, dans la pratique la nature intermittente des purges et de la condensation / obturation du filtre en tissu (en raison de la quantité importante de vapeur) fait, que les unités fonctionnent avec des cyclones et atteignent un niveau d'émission inférieur à 50 mg/Nm³.

Comme la fourniture en air doit être contrôlée minutieusement afin d'éviter des températures excessives, il est aussi possible de constater durant les premières étapes du décokage des concentrations de monoxyde de carbone supérieures à la normale. Cependant, les niveaux de monoxyde de carbone ne sont que très rarement surveillés durant le cycle de décokage car les paramètres de contrôle sont la température des tubes métalliques et la température de sortie des serpentins. Un four de conception conventionnelle et utilisant des intermédiaires types sera en mode décokage environ 3 % du temps d'activité contribuant ainsi à une faible augmentation mesurée dans le temps du taux moyen de l'ensemble des émissions de monoxyde de carbone.

La vitesse de décokage est limitée par l'ajout d'inhibiteurs chimiques, qui généralement réduisent l'activité catalytique de l'alliage de nickel des serpentins. Les inhibiteurs à base de soufre habituellement utilisés sont le sulfure et le bisulfure de diméthyl. Les inhibiteurs non sulfureux sont en phase d'étude mais à ce jour leur efficacité n'a pas encore été prouvée et ils ne sont pas toujours disponibles.

Des revêtements spéciaux pour les serpentins des fours sont aussi à l'étude et ils sont actuellement testés par quelques producteurs à travers le monde y compris en Europe. Le bénéfice principal de tels revêtement est le fait qu'ils permettent d'augmenter les températures de sortie des serpentins (et par conséquent d'augmenter la conversion) durant un cycle du four ou de prolonger le cycle pour réduire les périodes non productives du four.

7.4.2.3 Torchage

Le gaz à basse pression provenant du procédé de craquage est recueilli dans un système de gaz purgé et acheminé vers une torchère et/ou récupéré avec des moyens adaptés en tant que complément de carburant. Des situations d'urgence sont susceptibles de créer un besoin d'élimination rapide et sécurisée des hydrocarbures et de l'hydrogène, qui ne pourraient pas être récupérés dans le procédé. C'est tout particulièrement le cas lors d'arrêts d'urgence de la production. Le rôle premier du circuit de la torchère est par conséquent un rôle de sécurité. Cependant, dans la majorité des usines, n'importe quel produit ou charge d'alimentation hors normes est également acheminé vers le circuit de la torchère puisque le stockage de ces produits hautement volatils ou gazeux pour une récupération ultérieure est difficile. C'est pour ces mêmes raisons que les produits des craqueurs sont souvent directement acheminés vers les usines de transformation finale sans passer par une zone de stockage en attente de transfert.

Il existe deux types de torchère : 'surélevée' et 'au sol'. Le fait d'opter pour une torchère au sol ou une torchère surélevée (ou une combinaison des deux) dépendra de l'emplacement et de la proximité d'autres usines ainsi que des équipements ; le choix exige tout particulièrement l'identification du rayonnement thermique, de l'impact des nuisances sonores et lumineuses pour le voisinage.

De manière générale, les torchères ('en régime lent') au sol sont plus discrètes et leur efficacité d'incinération est supérieure (>99 %) à celle des torchères surélevées, mais elles offrent une capacité limitée et ne sont que rarement adaptées à une élimination d'urgence. Ceci est dû au fait que l'efficacité de combustion des torchères au sol dépend du maintien d'une température élevée dans les chambres de combustion, qui devront pour cela être mises en service de façon séquentielle afin d'assurer la destruction totale des hydrocarbures. Les torchères au sol sont donc caractérisées par des charges d'exploitation et de maintenance relativement élevées. Les torchères au sol sont utilisées de manière ininterrompue pour l'élimination de petites quantités de gaz purgés.

Les torchères surélevées sont, elles, de conception simple et fournissent une élimination sécurisée des hydrocarbures, par contre elles sont hautement visibles. Le rendement de combustion est amélioré par l'injection de vapeur pour favoriser le mélange du carburant avec l'air, mais cette technique peut causer des nuisances sonores si l'utilisation de la vapeur est faite de manière excessive.

Les torchères doivent pouvoir fonctionner selon une très large gamme de conditions. Les vitesses d'écoulement varient entre des valeurs très basses (< 1 % du débit opératoire) avec des quantités considérables de gaz inerte (par exemple lors d'opérations de maintenance), et des charges maximales à évacuer (habituellement plusieurs centaines de tonnes/heure). En présence de ces contraintes opératoires nombreuses et diverses, il est difficile de déterminer ou de contrôler l'efficacité de combustion sauf en assurant l'élimination des fumées à chaque fois que cela est possible. Dans certains pays, on utilise les normes d'opacité reconnues (par exemple Ringlemann (BS 2742) 80 %) pour déterminer à partir de quel niveau un torchage, qui émet des fumées, doit être signalé à un régulateur. Normalement le torchage d'hydrocarbures légers issus de procédés d'oléfines "inférieures" ne donne pas lieu à la formation de fumée visible, en particulier lorsqu'un apport de vapeur a été fait.

Toute perte d'hydrocarbure au torchage représente une perte potentielle de valeur pour l'exploitant. Des mesures considérables sont donc prises pour réduire le torchage au minimum tant en s'appuyant sur des équipements conception moderne et de fiabilité certifiée qu'en utilisant les systèmes d'arrêt d'urgence à haute intégrité, afin d'éviter de devoir détourner des matières vers le torchage. Par conséquent, la réduction au minimum des émissions des torchères couvre deux aspects principaux:

1. La minimisation des hydrocarbures non brûlés, de la fumée et autant que possible du bruit en :

- * utilisant un type de torchères qui ne produit pas de fumée
- * utilisant l'injection de vapeur pour favoriser le mélange air/hydrocarbure (ceci peut être géré automatiquement par une commande du rapport de la quantité d'hydrocarbures brûlés à la torchère).
- * utilisant le contrôle par vidéo ou IR (infra rouge) de l'extrémité de la torchère (souvent avec un enregistrement en accéléré pour permettre une analyse postérieure).

Les torchères surélevées sont habituellement conçues pour fonctionner sans produire de fumée jusqu'à environ un tiers de la puissance nominale maximale. L'alimentation en vapeur nécessaire au maintien de ce rendement devrait provenir d'un emplacement sécurisé comme un centre d'utilité au sein du complexe de l'usine.

2. La minimisation de la quantité brûlée à la torchère:

- * en s'appuyant sur des plans d'ingénierie fiables avec une haute fiabilité des équipements (incluant par exemple la conception d'une enceinte de confinement pour des composants du circuit de refroidissement en cas d'un déclenchement de compresseur)
- * en faisant appel à des techniciens et des ingénieurs qualifiés bénéficiant d'un bilan de compétences régulier
- * en appliquant des programmes de gestion de la maintenance et de contrôle des conditions reconnus afin d'assurer une disponibilité de haut niveau des équipements (par exemple le contrôle en état de marche de compresseurs importants).
- * en utilisant des systèmes de déclenchement à haute intégrité pour réduire la possibilité de faux déclenchements et pour réduire l'impact de pannes véritables.
- * en utilisant des systèmes de récupération de gaz de torchère pour le recyclage des gaz de torchère dans le procédé ou des systèmes de combustibles (habituellement possible pour de petites quantités de produits).

La conception des usines a évolué vers une minimisation des besoins de brûler à la torchère au démarrage en raison de la nuisance perçue aux yeux des gens, qu'une telle activité provoque. Ceci

implique l'utilisation de plusieurs circuits fermés de recyclage internes pour permettre le retour de différents flux vers la zone des fours ou l'utilisation de systèmes de combustibles et durant cette même phase les compositions de flux d'intermédiaire s'équilibrent. Cette procédure peut souvent prolonger le temps nécessaire pour achever des opérations selon les normes et ne réduira pas forcément les émissions totales dans l'air. Des informations supplémentaires sur le torchage sont fournies en annexe III : Systèmes de torchage.

7.4.2.4 Emissions au point source

Purges atmosphériques. Dans les usines modernes, toutes les purges existantes et issues du procédé sont recueillies dans un circuit fermé puis acheminées vers un système d'épuration des gaz approprié. Cependant, dans des cas spécifiques et limités et pour des raisons de sécurité, même les contre-pressions très faibles imposées par le système d'épuration des gaz ne peuvent être tolérées et il se peut qu'il soit alors nécessaire d'évacuer des purges dans l'atmosphère. Les rejets de purges d'hydrocarbures directement dans l'atmosphère devraient être évités autant que possible, mais lorsque cela est impossible, les émissions de COV pourraient être minimisées grâce à des techniques telles que les ballons de séparation (pour récupérer les hydrocarbures) ou l'adsorption ou encore l'épuration du carbone actif.

Équipements rotatifs. Tous les équipements rotatifs représentent une source potentielle d'émissions issues des joints. Il est fréquent d'utiliser durant le cycle opératoire des systèmes d'étanchéité mécaniques en double ou en tandem, lorsque les pertes de confinement ne présentent non seulement un risque environnemental mais aussi un danger pour la sécurité. Des joints peuvent être fabriqués pour garantir un écoulement dirigé des matières non dangereuses dans le flux de procédé ou pour permettre une élimination sûre (en général par la purge des gaz) des hydrocarbures de la chambre interne hermétique. En effet, le joint extérieur empêche le passage des matières dans l'atmosphère. Les très grandes unités rotatives, tels que les compresseurs centrifuges multicellulaires, sont équipées de systèmes d'étanchéité à gaz ou à huile de circulation, avec des facilités incorporées pour récupérer les huiles et les gaz d'étanchéité recyclés dans le procédé.

Points d'échantillonnage. Des points d'échantillonnage représentent une source potentielle d'émissions atmosphériques. La nécessité de rompre le confinement afin de prélever des échantillons peut être limitée en s'appuyant sur des techniques de prélèvement d'échantillons fermées et automatisées en ligne. Les analyseurs en ligne utilisent des dispositifs d'échantillonnage à boucle de prélèvement rapide et pour cette raison, les seules émissions résultent de la purge d'une extrêmement faible quantité de matière injectée dans l'analyseur (quelques millilitres par heure). Lorsque l'échantillonnage manuel est obligatoire, les émissions peuvent être réduites en utilisant des points à boucle fermée, qui se base certes sur la même technique que l'échantillonnage en ligne mais qui fournit un bloc d'échantillons approprié. Ce bloc peut être branché ou débranché via des raccords rapides.

Stockage intermédiaire. Seulement très peu de cuves sont à la pression atmosphérique et exigent une déverse vers torche (par exemple les réservoirs de stockage journalier pour les charges liquides telle que le naphta et quelques intermédiaires de produits à base d'essence). Lorsque le produit stocké contient une concentration élevée de composés toxiques tel que le benzène, des systèmes de récupération de purge peuvent être installés pour permettre à la vapeur déplacée d'être récupérée dans un autre réservoir durant le chargement et le déchargement. Une bonne pratique pour réduire les émissions est l'utilisation de l'azote de purge ou de l'azote d'inertage pour minimiser les pertes de dégazage souvent à l'aide des filtres de purge du charbon actif (ou matière similaire). Habituellement les usines d'éthylène ne sont pas équipées de réservoirs à toit flottant.

7.4.2.5 Emissions fugitives

Les émissions fugitives peuvent être minimisées en étudiant la construction de l'usine et en utilisant des techniques de mesure et d'évaluation des pertes fugitives ainsi que des techniques de contrôle et de maintenance de l'équipement comme il est décrit à la Section 5.3.1.3.

7.4.2.6 Élimination des gaz sulfureux

Les charges d'alimentation des fours de craquage à faible teneur en soufre sont connues pour être des inhibiteurs de la formation de coke et par conséquent pour prolonger les cycles opérationnels de l'unité. Dans certains cas, le soufre est présent dans la charge d'alimentation achetée mais il est aussi habituel d'injecter du soufre (en général du disulfure ou du sulfure de diméthyl) jusqu'à une quantité d'environ 100 ppm dans la charge du four. Le dioxyde de carbone peut aussi être contenu dans la charge en faibles

concentrations (surtout en ce qui concerne les gaz intermédiaires). Il est dans tous les cas produit dans le procédé de vapocraquage.

Les gaz acides produits dans le four doivent être éliminés avant que le flux de gaz craqués ne soit acheminé dans l'étape finale de la compression et de la séparation cryogénique ; cela se réalise par lavage en milieu alcalin (quelquefois précédé par un lavage aminé). L'effluent appelé soude caustique usée (qui contient du carbonate de sodium, du bicarbonate de sodium et du sulfure de sodium) peut être déplacé dans l'effluent aqueux par acidification (neutralisation). Toutefois, cette opération peut générer un flux gazeux contenant du sulfure d'hydrogène si la soude caustique usée n'est pas oxydée ou si le mélange neutralisé n'a pas été strippé d'acides hydrosulfuriques (vers un circuit fermé) à l'avance. L'effluent de soude caustique usée peut aussi être traité par oxydation d'air humide. L'oxydation d'air humide produit de l'eau usée qui contient des sulfates (et quelques thiosulfates) et un courant d'air d'oxydation qui doit être traité dans une chambre de post-combustion pour détruire les hydrocarbures éliminés de la soude caustique usée au cours de l'étape d'oxydation.

Une autre technique d'élimination serait d'incinérer le flux en libérant des émissions de SO_2 dans l'air. L'incinération, avec une charge d'alimentation liquide contenant 100 ppm de sulfure, peut générer une émission spécifique d'environ 0,6 kg SO_2 /t d'éthylène. Le taux relativement faible de SO_2 produit ne justifie normalement pas l'utilisation d'un incinérateur spécifique pour traiter les effluents alcalins. Cependant, lorsqu'un incinérateur techniquement adapté est déjà intégré à un site, cela permet à ce même site de disposer d'une voie d'élimination alternative (surtout lorsque les conditions locales imposent des contraintes onéreuses sur les déverses d'effluents).

7.4.2.7 Coûts

Le Tableau 7.18 décrit les facteurs d'émission, les coûts d'investissement, les charges d'exploitation et les capacités d'élimination pour trois catégories de craqueur d'éthylène à partir du naphtha en fonction de leur taille. Les informations sont fournies pour les différentes combinaisons des techniques de contrôle primaires et secondaires.

Les mesures primaires sont :

- A. contrôle de base des émissions fugitives (contrôle annuel, réparation et remplacement des soupapes, des pompes, des compresseurs, des événements de surpression et des lignes extensibles).
- B. contrôle restrictif des émissions fugitives (contrôle plus fréquent, réparation et remplacement - semestriel ou trimestriel – des composants d'étanchéité pour une meilleure utilisation commune)
- C. contrôle rigoureux des émissions fugitives (contrôle draconien, réparation et remplacement – mensuel pour la plupart des composants d'étanchéité - y compris le contrôle des brides.

Les mesures secondaires sont :

- 1. réduction des émissions intermittentes par torchage
- 2. comme indiqué ci-dessus, avec en plus la réduction des émissions des purges de procédé, lignes d'échantillon et analyseurs de procédé amenant les gaz au compresseur, chambre de combustion ou adsorption de carbone.

Capacité de production d'un vapocraqueur	Mesure de contrôle primaire	Mesure de contrôle secondaire	Emissions (COVNM) (g/t de produit)	Investissement (ECU) ⁽²⁾	Charges d'exploitation (ECU/a)	Capacité de réduction (%)
Petite installation (150 kpta d'éthylène)	A	1	3 575	0	0	0
	B	1	1 415	0 ⁽¹⁾	190 000	60
	B	2	893	330 000	342 800	75
	C	1	1 247	0 ⁽¹⁾	600 000	65
	C	2	725	330 000	752 800	80
Moyenne installation (300 kpta d'éthylène)	A	1	3 575	0	0	0
	B	1	1 415	0 ⁽¹⁾	285 000	60
	B	2	893	385 000	563 300	75
	C	1	1 247	0 ⁽¹⁾	765 000	65
	C	2	725	385 000	1 043 300	80
Grande installation (600 kpta d'éthylène)	A	1	3 575			
	B	1	1 415	0 ⁽¹⁾	380 000	60
	B	2	893	450 000	887 500	75
	C	1	1 247	0 ⁽¹⁾	930 000	65
	C	2	725	450 000	1 437 500	80

1. Les investissements pour les modifications de procédé sont présumés être négligeables si le changement de technologie survient durant un changement de technologie indépendant.

2. Toutes les données sur les coûts remontent à 1995. Les capacités et les flux de volume se réfèrent à une catégorie d'installation type.

Tableau 7.18 : facteurs d'émission d'un vapocraqueur, investissements, charges d'exploitation et capacité de réduction.

[Rentz, 1999, n°114]

7.4.3 Emissions dans l'eau

7.4.3.1 Eau de procédé

Les systèmes de production de vapeur de dilution sont utilisés pour recycler la majorité des condensats contaminés issus des fours. Ces unités incluent généralement un système de lavage à l'essence pour extraire les hydrocarbures lourds, un système de séparation de phase/coalesceur, une tour de stripping pour éliminer les hydrocarbures légers et une colonne de récupération ou des échangeurs de récupération, dans lesquels l'eau partiellement épurée bout à nouveau pour être ensuite recyclée dans les fours. Les hydrocarbures éliminés au cours du procédé de production sont stockés dans l'usine avec l'essence et/ou les flux des dérivés du fioul. Les systèmes de production de vapeur de dilution peuvent réduire considérablement la demande en eau de chaudière dans l'usine puisque les condensats, issus du flux "propre" et utilisés pour porter l'eau de procédé à nouveau à ébullition, peuvent être éliminés. De plus, ce système a l'avantage de réduire considérablement la quantité d'eau de procédé à traiter tout en limitant la charge en hydrocarbures et en phénol.

Une purge ou une vidange (généralement 10 % de la quantité totale de la vapeur de dilution) est périodiquement effectuée par le système pour limiter la formation de polluants. Le traitement de purge consiste en une réduction du pH (si nécessaire), une séparation supplémentaire, dans une tôle ondulée ou dans des séparateurs API, et il peut aussi inclure une séparation successive de l'huile des graisses par procédé de flottation par air avant la décharge dans une station d'épuration centrale (STEP).

Dans les vieilles usines, il est plus probable que le flux de dilution nécessaire pour le procédé soit épuré dans sa totalité vers un effluent et cela peut être effectué quelques fois après une simple étape de stripping des hydrocarbures légers. Il est très difficile de rénover un système de production de vapeur de dilution dans un craqueur existant car cela requiert des modifications considérables sur les systèmes de récupération de l'énergie du craqueur. En général, l'installation d'un séparateur d'huile dans un craqueur ancien est simple.

7.4.3.1 Flux de soude caustique usée

La soude caustique usée peut être vendue pour son contenu en sulfure de sodium ou pour la récupération des crésols, mais plus fréquemment elle doit être traitée par une combinaison des étapes suivantes :

Prétraitement :

- lavage aux solvants ou extraction liquide-liquide pour les polymères et les précurseurs des polymères.
- décanteur liquide-liquide et/ou coalesceur pour éliminer la phase d'essence liquide libre (qui est ensuite recyclée dans le procédé)
- stripping par vapeur ou méthane pour séparer les hydrocarbures (y compris le benzène) et récupération successive, bien que cela libère de l'acide hydrosulfurique et des mercaptans à traiter.

Etape de procédé (oxydation) :

- la neutralisation avec un acide fort (acide sulfurique) ou avec du dioxyde de carbone libère un flux gazeux $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$, qui est ensuite brûlé à la torchère pour gaz acides ou dans un incinérateur. Ce traitement est la méthode la plus simple et génère des émissions de dioxyde de soufre de 60 à 450 g SO_2 /t d'éthylène (en fonction de la teneur en soufre de la charge d'alimentation). Dans certains cas (6 dans l'enquête du CEFIC) les effluents gazeux à base d'acide sulfurique peuvent être récupérés dans une unité Claus spéciale pour la récupération du soufre. Cette technique ne génère aucune émission d'acide sulfurique mais elle ne peut être appliquée que si le craqueur est situé à proximité d'une raffinerie de pétrole ou d'une usine de traitement de gaz naturel. Le flux aqueux résiduaire contient des sels de sodium, du sulfate neutre de sodium et, dans certains cas si le processus d'oxydation n'a pas été terminé, de faibles quantités de thiosulfate de sodium et du bicarbonate de sodium.
- la neutralisation avec un gaz acide ou un gaz de combustion séparera les phénols en une phase huileuse et flottante pour un traitement supplémentaire [EC DGXI, 1993 n°8].
- l'oxydation (par air humide ou air humide catalytique ou ozone) oxyde totalement la teneur en carbone et en sulfates/mercaptans avant la phase de neutralisation (en réduisant considérablement ou même en éliminant tous les rejets de H_2S). La décharge de sulfate issue de ce processus est inévitable, car elle provient du sulfate contenu dans les matières premières.

Post traitement (polissage) :

- traitement biologique avec les flux résiduaire d'autres sites en tant qu'étape finale
- oxydation chimique (avec du peroxyde d'hydrogène)

Une enquête du CEFIC a obtenu 36 réponses en matière de traitement de la soude caustique usée. Le traitement acide est utilisé dans 13 cas et l'oxydation par air (humide) dans 9 cas. La solution est vendue dans 5 cas et dans 9 cas la solution est traitée dans une installation copartagée avec d'autres usines [CEFIC, 2000 n°110].

7.4.3.3 Lavage aux amines

Les charges d'alimentation lourdes génèrent une charge d'acide hydrosulfurique et de mercaptans plus lourde, qu'il convient économiquement d'épurer au préalable avec une solution aminée afin de réduire la quantité de soude requise. L'absorbeur d'amine utilise des mono ou diéthylamino-éthanol pour convertir l'acide sulfurique en sel. La solution aminée utilisée peut être régénérée par le stripping vapeur pour éliminer l'acide sulfurique. Certains éthanolamines sont convertis en sel non régénérable par réaction avec du dioxyde de carbone et la concentration du sel est contrôlée par une vidange. Le lavage en milieu alcalin est en général successif au lavage aminé pour éliminer le dioxyde de carbone et les mercaptans résiduaire [EC DGXI, 1993 n°8].

7.4.3.2 Anthracéniques (huiles)

Le flux de C_2 de tête de distillation du dééthaniseur contient de l'acétylène, qui est hydrogéné par réduction catalytique de l'éthylène et de l'éthane. Cependant la réaction génère aussi un produit de polymérisation C_2 connu comme "anthracéniques", qui contient une faible concentration d'aromatiques multi-chaînes (par exemple l'anthracène, le chrysène et le carbazol). Les anthracéniques peuvent être recyclés durant le procédé (par exemple dans la colonne de fractionnement primaire pour la récupération comme un composant du fioul) ou peuvent être brûlés directement pour récupérer de la vapeur et de l'énergie [EC DGXI, 1993 n°8].

7.4.3.5 Autres effluents

La remise en circulation de l'eau de refroidissement peut réduire l'utilisation de l'eau et augmenter la quantité d'effluents. Les eaux de refroidissement sont relativement propres mais elles contiennent de l'huile, des sels inorganiques, de l'hypochlorite et de l'acide sulfurique en faibles quantités. Les effluents

d'eau de refroidissement devraient être isolés de sorte qu'il ne soit administré que le traitement nécessaire [EC DGXI, 1993 n°8].

L'écoulement de surface peut contenir des huiles et des hydrocarbures, qui devront être isolés.

Le stockage et le chargement peuvent générer des effluents. Il est donc important de minimiser au maximum la quantité de liquide répandue et d'installer des séparateurs d'huile et d'eau avant le traitement principal des déchets

7.4.4 Déchets solides

En général, le vapocraquage effectué génère assez peu de déchets solides, la plus grande partie étant des boues organiques, des catalyseurs usés, des produits déshydratants usés et du coke. Chaque déchet solide est traité au cas par cas et peut être recyclé, régénéré ou réutilisé après traitement. L'autre technique possible est l'incinération ou la décharge contrôlée, généralement dans des installations extérieures par des tiers.

Les **déshydratants** du tamis moléculaire et les **catalyseurs** d'hydrogénation d'acétylène peuvent être régénérés et réutilisés, bien qu'ils devront éventuellement être envoyés vers une décharge contrôlée.

L'enquête du CEFIC [CEFIC, 2000 n°110] a recensé 27 craqueurs disposant d'une voie d'élimination des boues organiques par incinération et 18 craqueurs par décharges avec souvent une combinaison de ces deux approches. Certains déchets sont aussi traités dans des installations extérieures de sous-traitants spécialisés dans le traitement des déchets pour en récupérer les fractions légères précieuses ou pour les utiliser comme additifs pour les matériaux de construction.

La régénération du **coke** est inévitable car les fours doivent être decokés régulièrement. Le coke est dans la plupart des cas incinéré, mais certains producteurs utilisent le système de décharge contrôlée ; un producteur peut procéder à une cokéfaction différée dans une raffinerie voisine.

7.4.5 Energie

Les émissions de dioxyde de carbone varient en fonction de la consommation du fioul craqué et cela peut être optimisé en utilisant, dans les usines équipées à cet effet, la chaleur de récupération. Les émissions dépendent aussi du type de fioul, qui en revanche ne peut guère être modifié, car il est imposé par les produits désirés et par le niveau du processus d'intégration [CEFIC, 2000 n°111]

Les améliorations en matière d'efficacité énergétique passe souvent par le remplacement ou par des modifications majeures des équipements clef, tels que les fours, les compresseurs et les colonnes de distillation. La décision de procéder à de tels changements est dictée par les facteurs économiques, tant en termes de coûts d'investissement qu'en termes d'économies potentielles. Le coût du fioul a une influence majeure sur ces décisions [CEFIC, 1999 n°54].

Au début des années 70, les augmentations du prix du pétrole provoquèrent une hausse du coût des charges d'alimentation pétrochimiques et du fioul, ce qui créa un environnement toujours plus concurrentiel. Cette situation ne fit qu'accélérer la nécessité d'apporter des modifications de procédé dans le but d'accroître les rendements en oléfines (en construisant des réchauffeurs de craquage pour un fonctionnement plus sélectif) et aussi dans le but de limiter la consommation énergétique des usines d'éthylène. Environ 60 % des baisses d'énergie depuis les années 70 sont dues aux améliorations opérées dans les unités de craquage et d'extinction ainsi qu'aux améliorations apportées sur les installations de récupération. Quelques une des améliorations remarquables sont :

- * Unité de craquage
 - * des serpentins plus sélectifs procurant un rendement d'éthylène plus élevé
 - * des trains échangeurs améliorés avec un système de récupération de la chaleur à faible chute de pression
 - * meilleure efficacité globale du fioul (en général 92-94 %)
 - * des trains échangeurs secondaires pour les craqueurs de gaz.
- * Refroidissement par gaz craqué et compression
 - * température plus élevée des résidus de la colonne de fractionnement d'essence
 - * meilleure utilisation de la chaleur présente dans la tour d'extinction à eau

- * processus à faible chute de pression dans les étapes intermédiaires du système de compression
- * utilisation de la décharge de la turbine à gaz comme air préchauffé pour les dispositifs de chauffage de craquage
- * Fractionnement à froid et systèmes de réfrigération
 - * expenseur supplémentaire sur le déméthaniseur de gaz pour optimiser le pré-refroidissement des charges
 - * installation de rebouilleurs latéraux pour fournir un système de récupération à froid plus efficace
 - * utilisation d'échangeurs de surface plus grands pour améliorer le fonctionnement du transfert de chaleur
- * Ensemble des utilités
 - * installation de turbine à gaz et de générateur électrique
 - * optimisation de l'équilibre vapeur et électricité
 - * meilleurs rendements du compresseur et de la pompe

7.4.6 Limitation du bruit, contrôle et compte-rendu sur les conditions atmosphériques

Les usines d'éthylène comprennent des équipements, qui produisent des émissions sonores supérieures à 85dBA. Ces équipements sont les brûleurs des fours et les grands compresseurs. Les techniques de réduction du bruit (par exemple les amortisseurs de bruit pour les brûleurs, les capotages pour les compresseurs) peuvent être exigées pour abaisser les émissions totales à un niveau inférieur à 85 dBA. D'autres sources sonores peuvent être causées par les vitesses élevées dans les tuyauteries ou les vibrations. La détection des sources dans ce cas est quelque fois très difficile et demande une expertise approfondie [Ulmann, 1998 n°80].

7.5 Meilleures techniques disponibles

Comme expliqué au Chapitre 6, les MTD appliquées à un procédé de COGV spécifique sont déterminées en prenant en considération trois niveaux de MTD dans l'ordre de priorité suivant : les MTD liés à un procédé illustratif (lorsqu'il existe) ; les MTD génériques du secteur des COGV ; et enfin toutes MTD horizontales pertinentes. Les techniques suivantes décrivent les MTD pour le procédé illustratif concernant la production d'oléfines "inférieures".

7.5.1 Sélection du procédé

Le vapocraquage est le seul procédé à grande échelle actuellement disponible permettant de produire la gamme complète d'oléfines "inférieures" (éthylène, propylène et butadiène), et on le classe de manière générale comme MTD. Ceci n'exclut cependant pas la récupération d'oléfines légères à partir des effluents gazeux de raffinage (habituellement en petites quantités) ou la production de propylène à partir de la déshydrogénation du propane. Les oléfines légères de raffinage sont invariablement chargées dans un vapocraqueur pour une séparation supplémentaire.

Il existe une grande variété de configuration possible d'une usine en fonction des matières premières utilisées et des produits cependant tous les vapocraqueurs sont équipés des mêmes unités élémentaires suivantes :

- * un four (où les matières premières sont craquées en présence de vapeur)
- * un système de fractionnement primaire et d'extinction (où les hydrocarbures lourds et l'eau sont séparés)
- * une section de compression (incluant l'élimination des gaz acides) et
- * une section de fractionnement avec une gamme de températures allant de cryogènes à modérées (où de nombreux produits sont séparés et purifiés).

Les matières premières pour le procédé de vapocraquage peuvent contenir de l'éthane, du GPL, du naphta, du gasoil et du gasoil obtenu par distillation sous vide. Les matières premières sélectionnées déterminent dans une large mesure la gamme et les quantités des co-produits dans la production d'éthylène (notamment le propylène, le butadiène, les butènes, les composés aromatiques (benzène, toluène), l'essence et le fioul). Il existe toutefois d'importantes différences entre les installations conçues

pour le craquage de gaz et celles des liquides et il est rarement possible de craquer plus qu'une quantité limitée, comme par exemple pour le GPL, dans une usine conçue pour le naphta, et inversement. L'éthane possède le rendement en éthylène le plus élevé mais des rendements très bas en co-produits recyclables.

La sélection des matières premières est influencée par de nombreux facteurs. Seul un nombre très limité d'installations de craquage en Europe a accès à l'éthane, qui est habituellement extrait du gaz naturel. Le naphta est facilement disponible et relativement facile à transporter et, par conséquent, il est utilisé dans la grande majorité des vapocraqueurs européens. Les craqueurs de gasoil et de gasoil sous vide nécessitent l'intégration dans une raffinerie de pétrole et sont donc habituellement colocalisés. Il est donc impossible de déterminer une matière première "MTD" même si les émissions des usines qui utilisent du gaz comme matière première, ont tendance à être inférieures à celles des usines qui utilisent du naphta ou du gasoil.

7.5.2 Conception de l'usine

De par leur nature, les vapocraqueurs sont de grandes usines qui consomment d'importantes quantités d'énergie (15 à 50 GJ/t d'éthylène) afin de traiter des hydrocarbures hautement inflammables à des pressions et des températures élevées. Les MTD pour la conception des vapocraqueurs incluent les composants suivants:

- * tous les équipements et les systèmes de canalisation ont été conçus pour assurer **un haut niveau de confinement** et pour minimiser les émissions fugitives. Ceci implique un équipement en machines sans joint ou hermétiques à double action ou en tandem, des garnitures d'étanchéité à faibles pertes, l'utilisation de joints en spirale et une utilisation minimale de brides de raccordement. Les équipements et les machines, qui sont en contact avec des matériaux représentant un danger reconnu pour la santé (par exemple le butadiène et le benzène), doivent être conçus de manière à ce que le risque lié à une exposition soit limité à un niveau acceptable.
- * **une absence d'événements d'hydrocarbures atmosphériques** en régime d'exploitation normal (l'ensemble des points de purge et de drainage pour la maintenance des machines sont soit bouchés, soit masqués)
- * des systèmes de captage de **torchage** d'hydrocarbures sont installés pour l'élimination sécurisée de flux hors normes et de flux de purge. Le besoin de torchage peut être réduit au minimum en sélectionnant une pression nominale adaptée à l'équipement. La conception de la torchère doit permettre une combustion complète et un fonctionnement sans fumée pour une large gamme de conditions de brûlage.
- * des **systèmes de récupération d'énergie** hautement intégrés impliquant l'utilisation de l'énergie à différents niveaux selon une analyse rigoureuse et poussée afin d'exploiter au maximum la récupération et de réduire la consommation d'énergie
- * une conception permettant des périodes d'exploitation étendues et continues entre chaque **remise en état** planifiée (habituellement à 5 ans d'intervalle). Cela inclut la mise en place de stockage de pièces de rechange, de conditions de surveillance en ligne de l'état de l'équipement, la maintenance et les stratégies de fonctionnement
- * des systèmes automatiques permettant l'**arrêt sécurisé** de l'usine. Les systèmes sont souvent redondants, capables de supporter des essais de surcharge en ligne et protégés contre des coupures de courants.
- * plusieurs techniques sont mises en oeuvre pour **réduire les déchets** à la source en recyclant et en régénérant les flux au sein de l'usine, en incluant le retrait des stocks d'équipement du cycle de production pour les opérations de maintenance, la récupération de flux hors normes et la fourniture de systèmes de production de vapeur de dilution afin de minimiser le volume d'effluents aqueux.
- * des **systèmes de captage d'effluents** aqueux séparés sont installés ; ces systèmes rendent possible le traitement des effluents aqueux de procédé et des eaux potentiellement pollués par des fuites ou d'autres sources avant d'être rejetés avec les flux non pollués. Des installations de traitement spécifiques sont nécessaires pour le traitement des flux de soude caustique usée. Les systèmes d'égouts sont fabriqués en matériaux résistants à la corrosion et sont clos pour éviter l'émission de composés volatils.
- * une minorité de vapocraqueurs est équipée d'installations de **stockage** pour les différents flux d'intermédiaires et la conception de cet équipement doit être conforme aux caractéristiques décrites ci-dessus. Le stockage des matières premières et des produits est habituellement effectué à l'extérieur du craqueur.

7.5.3 Gestion du processus industriel et exploitation

Il est important d'installer des commandes automatiques des processus industriels pour assurer à la fois des conditions de fonctionnement stables et à haut rendement ainsi qu'une performance environnementale satisfaisante. La démarche MTD pour le contrôle et les systèmes de fonctionnement des procédés de

vapocraquage incluent les éléments suivants:

- * des systèmes de contrôle évolués et l'optimisation en ligne sont utilisés couramment sur les vapocraqueurs. Des usines s'appuient sur des techniques de contrôle à variables multiples qui incorporent des analyseurs en ligne, des contrôles de performance, des contrôles de contraintes etc., souvent avec une optimisation en ligne pour maximiser l'utilisation des actifs et le fonctionnement.
- * l'utilisation généralisée de détecteurs des gaz en continu, de la surveillance vidéo ainsi que le contrôle physique des machines (comme la surveillance en ligne de vibrations) permettent une détection rapide et une alerte précoces en cas de conditions anormales et donc la mise en place de mesures adaptées.
- * un programme de gestion environnementale incluant au moins:
 - l'inspection régulière et le contrôle des instruments de mesures afin de détecter des fuites et des émissions fugitives dans l'atmosphère, dans l'eau et dans le sol ainsi que des programmes de maintenance adaptés (programme de détection et réparation des fuites - LDAR)
 - la mise en place d'une surveillance environnementale dans les communes adjacentes
 - le contrôle de la santé des employés
 - des procédures permettant de faire face à des événements non programmés et anormaux pour s'assurer que les émissions liées à la dépressurisation, à la vidange, à la purge et au nettoyage des équipements soient traitées avant leur évacuation.

7.5.4 Emission dans l'air

Les mesures les plus importantes pour le contrôle des émissions dans l'air sont basées sur les techniques de recyclage et/ ou de réutilisation et sont classées comme MTD. Des flux de déchets d'hydrocarbures peuvent être utilisés comme carburant (pour la production de chaleur ou de vapeur), recyclés au sein de l'installation ou récupérés pour la commercialisation. L'étendue de l'application de ces options sera fonction des considérations techniques et économiques spécifiques à chaque site.

7.5.4.1 Fours de craquage

Les fours de craquage sont habituellement alimentés au gaz en utilisant du gaz naturel ou (plus généralement) des gaz résiduels produits (un mélange de méthane et d'hydrogène). Les émissions de SO₂ et de particules sont extrêmement basses ou même négligeables et l'application d'un contrôle de combustion adapté limite les émissions de COV. Les concentrations reportées ci-dessous s'entendent comme des moyennes horaires sur une demi-heure à une pression et une température normales avec un taux d'oxygène de 3 % dans le rejet gazeux sec.

Le contrôle des émissions de **NOx** est important. Dans le cas de fours nouveaux, la MTD consiste en l'utilisation de brûleurs ultra-bas NOx (ULNB) en l'utilisation du système de réduction catalytique sélectif De-NOx (RSC). Dans le cas de fours existants, la décision d'intégrer la MTD dépendra de la possibilité d'installer des brûleurs ultra-bas NOx (ULNB) ou des systèmes de réduction catalytique sélective (RSC) en fonction de la conception et de l'implantation de l'usine.

Les émissions provenant des torches des craqueurs d'éthylène utilisant des brûleurs bas NOx peuvent atteindre (moyenne horaire) une valeur de 100 mg/m³ de NOx (dont le NO₂) alors que les émissions issues des craqueurs utilisant des brûleurs ultra-bas NOx (ULNB) affichent des niveaux d'émission atteignables de 75 mg/m³. Les usines modernes équipées d'un système catalytique DeNOx peuvent émettre des valeurs en NOx de 60 mg NO₂/m³. Cependant, le DeNOx catalytique présente un coût élevé et ces niveaux d'émission peuvent être obtenus par une combinaison d'autres techniques.

Le DeNOx catalytique peut également donner lieu à des émissions de gaz ammoniac. Pour ce qui est des unités modernes fonctionnant avec des catalyseurs neufs, les niveaux d'ammoniac associés aux MTD (moyenne horaire) sont < 5 mg/m³ pour des taux élevés de réduction de NOx (> 80 %). L'activité des catalyseurs se dégrade toutefois à mesure que ce dernier vieillit en générant des émissions d'ammoniac plus importantes.

La MTD pour les émissions de **monoxyde de carbone** consiste en l'utilisation de systèmes de contrôle s'appuyant sur le retour d'informations en continu des analyseurs des gaz de combustion ; ces analyseurs sont généralement des instruments de contrôle standards au même titre que les systèmes de contrôle normaux de la combustion.

Les émissions spécifiques de **dioxyde de carbone** sont liées aux matières premières sélectionnées et à la composition du gaz de combustion dans le four. L'utilisation de gaz résiduels contenant de l'hydrogène comme

carburant peut réduire les émissions de CO₂ du four de craquage. Il faut cependant tenir compte de l'avantage que peut représenter l'extraction d'hydrogène des gaz résiduels pour une utilisation dans d'autres applications.

La MTD pour les fours de craquage et les surchauffeurs de vapeur alimentés au gaz est:

- * une conception moderne de la chambre de combustion avec des installations de récupération d'énergie de grande taille permettant un rendement thermique de 92 - 95 %
- * l'utilisation du méthane sans soufre ou du mélange méthane/ hydrogène comme carburant avec un contrôle de la combustion pour maintenir un niveau d'oxygène supérieur à la fourchette de 1- 3 %
- * la réduction au minimum des émissions de NOx en utilisant des techniques préventives comme les brûleurs bas NOx (LNB) ou les brûleurs ultra-bas NOx (ULNB), si possible couplés avec un système de réduction catalytique sélective RSC en fin de cycle.

Les niveaux des fours alimentés au gaz associés aux MTD sont indiqués dans le Tableau 7.19:

Polluants	Niveau d'émission (mg/Nm ³)	Techniques de contrôle
Dioxyde de soufre	Non important	Le fioul contient peu ou pas de soufre
Poussière	Non important	Fioul propre
NOx (dont le NO ₂)	75 - 100 60 - 80	Brûleurs ultra-bas Nox RSC
CO	20	Contrôle de combustion avancé
CO ₂	-	Four à efficacité thermique Intégration chaleur/ énergie
Concentrations (moyenne de 30 - 60 minutes) à une température et une pression normales, 3 % d'oxygène, gaz sec		

Tableau 7.19: niveaux associés aux BAT pour les fours alimentés au gaz

7.5.4.2 Gaz de purge du tambour de décokage

En raison de la durée limitée du fonctionnement d'un four en mode décokage (en général 3% du temps), l'utilisation de systèmes complexes de dépoussiérage n'est pas indiquée. La MTD doit minimiser la formation de coke par l'optimisation du procédé et par l'utilisation de systèmes de dépoussiérage à sec (cyclones) ou de dépoussiérage par voie humide à des fins de réduction des émissions. Une autre possibilité est de recycler le flux d'effluent de décokage vers la chambre du four, qui, facilite la combustion complète de toute particule de coke si le temps de séjour est suffisant. Il est alors possible d'obtenir une teneur en particules de moins de 50 mg/Nm³ (moyenne horaire).

7.5.4.3 Torchage

La MTD générique pour le torchage est expliquée à la Section 6.4. Dans les installations d'oléfines "inférieures", le torchage doit être évité, dans la mesure du possible, au moment du démarrage. Quelques usines sont décrites comme étant capables de réaliser des "démarrages sans torchage", mais cette caractéristique n'est *a priori* pas considérée comme une MTD. Une performance d'exploitation idéale de 5 à 15 kg/t d'éthylène peut être atteinte avec une efficacité de combustion de 99% dans des conditions optimales.

7.5.4.4 Sources ponctuelles

La démarche MTD consiste à acheminer toutes les émissions de source ponctuelle vers un système de purge de gaz approprié pour la transformation de ces rejets en gaz combustible ou pour alimenter le torchage.

La démarche MTD en matière de systèmes d'échantillonnage s'appuie sur une méthode de prélèvement en circuit fermé.

Les MTD sont élaborées pour éviter les possibilités d'émissions à la source issues des réservoirs de stockage atmosphérique contenant des substances toxiques (par exemple le benzène) en acheminant les purges de réservoir vers un système de récupération fermé au sein du procédé ou vers un système de torchage.

7.5.4.5 Neutralisation des gaz

Les gaz acides, tels que le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone, sont retirés du gaz craqué par réaction avec de la soude caustique. Dans certains cas, la technique d'adsorption / desadsorption d'amines est utilisée pour extraire des taux élevés de gaz acides avant l'étape de "polissage" final avec la soude caustique. Une émission de gaz sulfureux peut se produire si l'usine n'est pas équipée pour la récupération du flux de soude caustique usée ou pour traiter ce flux en utilisant des techniques d'oxydation par air humide avant l'évacuation vers les effluents aqueux.

Le traitement par acidification de la soude caustique usée produit du gaz d'acide hydrosulfurique, qui est soit brûlé en dioxyde de sulfure soit converti en soufre dans une unité Claus existante et se trouvant à proximité de l'usine de traitement.

7.5.4.6 Emissions fugitives

Les MTD génériques pour les émissions fugitives, comme décrit dans le Chapitre 6.3, sont applicables à la production d'oléfines "inférieures". La démarche MTD en matière de la conception des équipements dans les installations d'oléfines "inférieures" est dictée par la nécessité de répondre aux critères des émissions fugitives pour les composants critiques tels que le benzène.

7.5.5 Emissions dans l'eau

Les principaux flux d'émissions aqueuses sont les eaux de process et la soude caustique usée. Les principaux polluants sont les hydrocarbures, les sels inorganiques dissous et les particules. La démarche MTD pour le contrôle des effluents liquides est basée sur les techniques intégrées de procédé. Lorsque cela est possible, les flux de déchets sont recyclés ou transformés ultérieurement pour exploiter au maximum le recyclage et ils sont ensuite traités dans une station d'épuration centrale.

7.5.5.1 Eau de procédé

La démarche MTD consiste en la récupération des eaux de procédé rejetées en aval de l'installation de craquage et, après un traitement et une vaporisation appropriés, en leur recyclage dans les fours de craquage. A l'exception de certaines charges d'alimentation d'hydrocarbures lourds, il est en général possible de recycler environ 90 % des eaux de procédé.

Le système de production de vapeur de dilution (DSG) fait partie de l'ensemble des techniques MTD. Cette technique implique le lavage de l'eau de procédé condensée avec un composant approprié à base d'essence, la séparation par coalescence ou par un dispositif similaire, le stripping par vapeur pour éliminer les hydrocarbures volatils, qui sont récupérés dans le procédé et enfin, une phase d'ébullition pour recycler l'eau en vapeur de dilution. Environ 10 % de l'eau est épurée et soumise directement à un traitement final. (voir la Section 7.5.5.3).

7.5.5.2 Soude caustique usée

Le flux de soude caustique usée contient du carbonate de sodium, du bicarbonate de sodium, du sulfure de sodium et d'autres sels inorganiques. La sélection du mode de traitement dépend fortement des conditions locales et les MTD peuvent être :

- * la récupération pour la vente directe, ou
- * le traitement dans une unité d'oxydation par air humide, ou
- * l'acidification pour permettre la récupération du soufre (dans une unité Claus), ou
- * l'acidification avant l'incinération, ou
- * la destruction par un système de torchage acide.

7.5.5.3 Traitement final

La démarche MTD pour le traitement final des effluents consiste en la séparation physique (par exemple le séparateur API, le séparateur de tôle ondulée) suivie d'un traitement de polissage (par exemple l'oxydation du peroxyde d'hydrogène ou par bio-traitement). Le Tableau 7.20 indique les niveaux associés aux MTD pour les émissions dans l'eau de fin de cycle issues d'une station d'épuration centrale

Polluants	Niveaux associés MTD ⁽¹⁾ (mg/l) (moyennes journalières)
débit	0,3 à 0,5 t/t d'éthylène ⁽²⁾
pH	7- 8
COD	30-45 ⁽³⁾ ⁽⁴⁾
COT	10-15 mg/l et 2-10 g/t d'éthylène ⁽⁴⁾
sulfure	0,6
Phosphate	1,5
Azote	25
Phénols	0,15
Benzène	0,05
Teneur totale en hydrocarbures	1,5
11. n'inclut pas les eaux de refroidissement car ces dernières sont en général traitées	
12. il est possible d'obtenir des débits beaucoup plus importants avec des matières premières lourdes	
13. les valeurs supposent un ratio COD/COT de 3:1	
14. les valeurs pourraient avoir été recalculées à partir du pourcentage de contribution à une station d'épuration centrale (STEP)	

Tableau 7.20 : niveaux associés aux MTD pour les effluents d'une station d'épuration centrale

7.5.6 Sous-produits et déchets

Il n'existe pas de sous-produits générés par le craquage, qui doivent être éliminés au même titre qu'un flux de déchets continu. Il faut noter, que plus de 50 % des matières premières sont converties en produits avec une plus forte valeur ajoutée. Du méthane est produit durant le procédé de craquage mais il est utilisé au sein du procédé comme combustible. L'huile et l'essence de pyrolyse peuvent être commercialisées en tant que combustibles.

Les MTD concernant la gestion des déchets solides comprennent les techniques suivantes :

- * élimination périodique des déchets organiques de l'usine (comme par exemple les boues lourdes dans les bas de séparateurs API) par incinération (par exemple par des sous-traitants spécialisés dans la destruction des déchets).
- * le catalyseur usé est régénéré (par exemple par le fournisseur ou par un régénérateur) pour récupérer les métaux précieux.
- * les fines de coke obtenues à partir du dépoussiérage de gaz durant le décockage sont éliminées sous une forme stabilisée (par exemple par incinération ou par mise en décharge contrôlée).
- * les adsorbants usés sont éliminés par mise en décharge contrôlée ou par incinération.

7.6 Techniques émergentes

Il est logique de réfléchir à des avancées possibles dans les procédés de production d'éthylène en matière d'amélioration concernant les matières premières existantes et de l'utilisation de nouvelles matières premières [EEPC, 2000 n°132].

7.6.1 Développements avec des charges d'alimentation conventionnelles

L'histoire des récentes innovations-importantes déjà survenues dans la production d'éthylène peut donner quelques aperçus de la direction possible des développements futurs. Une enquête sur les récentes évolutions [Hutcheson, 1995 n°61] a montré, qu'entre la fin des années 60 et la fin des années 70 le prix du pétrole (et par conséquent des matières premières) représentait le premier facteur économique d'influence pour l'industrie de l'éthylène. De nombreux processus d'innovation ont porté sur des changements dans la configuration des usines elles même afin d'améliorer leur efficacité énergétique et leur flexibilité en terme de matières premières entrantes. Cette évolution fût suivie, dès la fin des années 70 et jusqu'au début des années 90, par des innovations dans le domaine de la microélectronique, qui conduisirent à l'application de technologies poussées de contrôle des procédés.

Des innovations furent apportées non seulement par les producteurs mais aussi par les sous-traitants et par les fabricants des équipements.

Plus récemment, le secteur d'activité était caractérisé par une surcapacité de production et par conséquent par une demande limitée en nouvelles installations industrielles. Le principal marché porteur pour de nouvelles usines a été celui des économies en voie de développement, en particulier des pays riverains du Pacifique, où la demande en équipements peu chers et déjà testés a été forte. L'accent mis sur l'innovation dans les pays développés a réorienté ce secteur industriel vers un dégoullottage d'usine, vers une réduction des charges opérationnelles et vers une protection environnementale. Quelques avancées récentes comprennent :

- l'utilisation de turbines à gaz comme sources d'énergie et des gaz brûlés comme air de combustion du four
- les systèmes d'optimisation du procédé (y compris le contrôle et les techniques d'automatisation)
- les systèmes pour limiter les émissions atmosphériques issues du décokeage
- l'installation de tubes de production des fours en dioxyde de silicium et en aluminium pour réduire la formation de coke
- la conception de tubes estampés à la presse pour réduire les effets de l'encrassement
- les systèmes de récupération de produits avec une efficacité énergétique et une capacité supérieure
- le stripping par vapeur du benzène récupéré dans les eaux usées
- le recyclage de l'écoulement de la soude
- l'élimination du chrome récupéré dans les eaux usées
- les procédés de courant croisé pour améliorer l'efficacité et la capacité du processus de séparation de l'huile
- les moteurs à vitesse variable pour actionner le compresseur de gaz craqué
- les modifications à la géométrie des tubes à l'intérieur du four
- un meilleur rendement du four en utilisant plus de tubes et un système d'évacuation de la chaleur issue des brûleurs plus efficace
- une température opérationnelle du four plus élevée en se basant sur une métallurgie et fabrication des tubes de meilleure qualité
- l'amélioration des brûleurs pour réduire les émissions de NO_x, de CO et de coke
- l'amélioration de l'efficacité du compresseur de la turbine

Au cours des prochaines années, les vapocraqueurs continueront vraisemblablement à dominer la production d'éthylène et du propylène mais des développements considérables sont attendus, comme par exemple [Decroocq, 1997 n°125] :

- * le "dégoullottage" continu des unités existantes du fait que les craqueurs modernes ont des capacités d'environ 500 kt/an
- * les industriels chercheront à développer la flexibilité des charges d'alimentation afin de pouvoir profiter de charges d'alimentation (moins chères), qui n'étaient pas obligatoirement conçues pour être utilisées dans leurs usines. Les nouvelles charges d'alimentation peuvent englober des condensats gazeux et des flux de produits de raffinage moins recherchés (C₄ et des fractions plus lourdes)
- * la sélectivité envers les produits les plus utilisés sera optimisée – notamment pour le propylène, dont la demande augmente plus rapidement que celle de l'éthylène. Cela pourrait représenter un avantage pour les vieux craqueurs, qui n'ont pas encore adapté la sévérité du cycle de craquage au degré plus élevé nécessaire pour exploiter au maximum la production d'éthylène.

A long terme, les autres procédés peuvent défier la domination du vapocraquage car ils produisent un équilibre de produits plus recherché. La technologie avancée du craquage en lit catalytique fluidisé à temps de contact réduit (FCC) pourrait se révéler être une technologie fortement concurrentielle. En effet, elle représente déjà une importante source de propylène aux Etats-Unis et en Europe, et en fonction des avancées dans le processus industriel, elle pourrait devenir une importante source d'éthylène et d'oléfines en C₄ et C₅ [Decroocq, 1997 n°125]. Il est possible de produire plus d'oléfines dans les coupes C₃-C₄ et C₅ à partir d'unités FCC en ajoutant de faibles quantités de zéolithe ZSM5 dans les catalyseurs à zéolithe [Decroocq, 1997 n°125].

La compagnie BP dispose à Grangemouth d'une usine pilote de récupération sélective d'oléfines pour étudier le potentiel d'un fractionnement non cryogénique. L'opération s'appuie sur l'absorption sélective d'oléfines par un absorbant de circulation (qui agit comme un coordinateur). L'absorbant est ensuite régénéré par la désorption et la récupération des oléfines. L'usine pilote peut récupérer de petites quantités d'éthylène mais la viabilité économique et commerciale de cette technologie est encore en cours d'évaluation.

Les sociétés IFP et Gaz de France ont cherché à développer un procédé de vapocraquage qui fonctionne à des températures très élevées en utilisant des fours en céramique.

7.6.2 Développements en présence de nouvelles charges d'alimentation

Le craquage thermique (à vapeur) consomme énormément d'énergie et le "Saint-Graal" est un procédé qui permet de convertir le méthane en oléfines inférieures par conversion catalytique (aussi connu sous le nom de Gaz en Oléfines, GTO). Les compagnies Norsk-Hydro et UOP ont co-breveté un procédé de conversion catalytique mais qui n'a pas encore eu d'application commerciale.

Il existe aussi un procédé de traitement du méthanol en oléfines (MTO) qui est en cours de développement. De nombreuses compagnies se tournent vers ces deux procédés MTO et GTO mais jusqu'à présent aucun coût considérable ou aucune avancée technologique n'a pu différencier ce procédé par rapport aux meilleures technologies de vapocraquage existantes. Pour comparer des émissions d'un tel procédé, il est opportun de prendre en compte la chaîne à partir du gisement de gaz naturel jusqu'à l'éthylène dans sa totalité et de la comparer avec la chaîne du gisement de pétrole jusqu'au procédé de craquage d'éthylène.

Un procédé de craquage auto thermique des charges de gaz est aussi en cours de développement. Dans ce procédé, l'oxydation partielle sur un catalyseur génère de la chaleur pour prolonger la réaction. Cependant, le procédé libère d'importantes quantités de CO, de gaz acides et d'acides organiques qui doivent être séparés et traités ; ainsi il ne comporte aucun avantage économique ou environnemental évident par rapport aux technologies de vapocraquage existantes.

Un procédé a été développé par Geconcept Technology pour combiner dans une seule unité l'usine cryogénique à gaz naturel liquide, l'usine de fractionnement des condensats de gaz naturel et l'usine d'éthylène [Ameringer, 2000 n°117]. En utilisant l'usine à gaz comme un système de réfrigération du méthane, la demande totale de réfrigération de l'usine d'éthylène baisse de 60-80 %. Le procédé utilise aussi du méthane relativement pur issu des gaz résiduels de l'usine à gaz pour porter au reflux l'éthylène du déméthaniseur de l'usine ; cela réduit la pression nécessaire pour comprimer le gaz craqué (de 500 à 250 psig) et réduit de plus de 50 % le nombre de pièces d'équipement dans la section du déméthaniseur. Cette approche permet d'éliminer aussi les pipelines d'interconnexion entre les usines, de partager des équipements communs avec des installations extérieures et de réduire les niveaux des effectifs globaux.

8 PROCÉDÉ EXEMPLAIRE : HYDROCARBURES AROMATIQUES

8.1 Informations générales

Le terme "hydrocarbures aromatiques" est utilisé pour décrire des substances telles que le benzène, le toluène, les xylènes mixtes, le ortho-xylène, le para-xylène, le méta-xylène (collectivement désignés sous l'appellation de BTX). Les hydrocarbures aromatiques BTX sont produits à partir de trois matières premières : les reformats de raffinerie, l'essence de pyrolyse du vapocraqueur (pygas) et le benzène issu du traitement du goudron de charbon. Les procédés produisant les charges d'alimentation pour les installations d'hydrocarbures aromatiques ne sont pas sélectifs et produisent un mélange d'hydrocarbures aromatiques qui doit être séparé et purifié pour le marché chimique. Ceci dit, les méthodes de production d'aromatiques laissent souvent une certaine place pour la mise à niveau de produits en fonction des besoins du marché (benzène ou xylène à partir du toluène, para-xylène à partir de xylènes mixtes par exemple). Les unités de production d'aromatiques peuvent se situer physiquement dans une raffinerie ou dans des complexes pétrochimiques, du fait des liens rapprochés entre les deux activités.

Le BTX produit sous forme de dérivé de four à coke dans la production d'acier a une petite capacité de production et est couverte dans la section du BREF, Fer et Acier [EIPPCB, 2000 n°102], sous l'intitulé "récupération du brut léger à partir des gaz de four à coke".

8.1.1 Benzène

Le benzène (C_6H_6) existe dans le benzol produit à partir de la fabrication de coke (à normalement 70 %), dans l'essence de pyrolyse (30 %) et dans les reformats (8 %). Diverses procédures permettent de récupérer le benzène à partir de ces sources. En Europe, le traitement à l'essence de pyrolyse produit 55 % de benzène, tandis que 20 % provient du reformat et un petit pourcentage du goudron minéral. L'équilibre est obtenu par le traitement chimique d'autres hydrocarbures aromatiques par HDA (hydrodésalkylation des aromatiques C_7 et C_8 tels que le toluène et le xylène) ou par TDP (dismutation du toluène). Aux États-Unis, où les vapocraqueurs sont largement utilisés, le pygas (15 %) est la seconde source de benzène pour reformat (50 %). Le reste de la capacité des États-Unis est produit par HDA et TDP [CEFIC, 2000 n°77].

Environ 50 % de la production de benzène servent à produire du styrène qui est à son tour converti en polystyrène, caoutchoucs et alkyl benzène sulfonate (ABS). Ensuite, 21 % de la production de benzène servent à produire du cumène (puis du phénol et de l'acétone) et 13 % du benzène servent à la production de cyclohexane (principalement, pour l'acide adipique et le nylon). Toute l'importance du benzène est représentée dans la Figure 8.1.

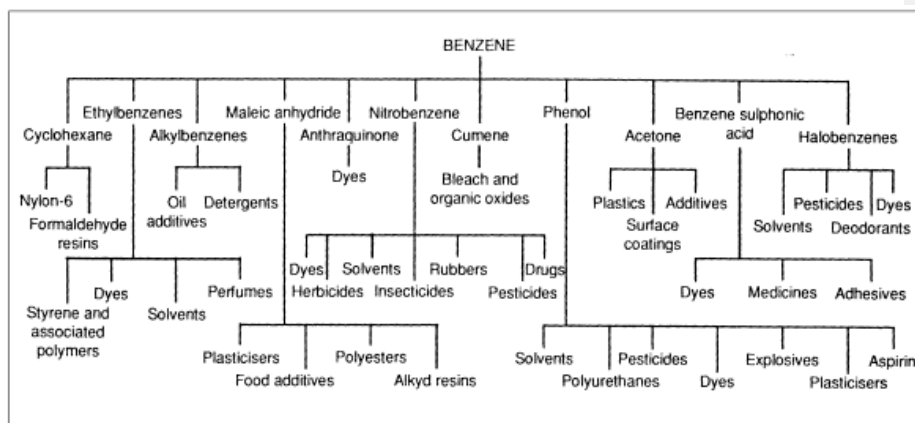


Figure 8.1 : Usages du benzène
[EC DGXI, 1993 n°8]

8.1.2 Toluène

En Europe, les charges d'alimentation de pyrolyse de vapocraqueur et de reformat représentent chacune 50 % de la production de toluène (C_7H_8). Aux États-Unis par contre, les reformats prédominent à 85 %.

Plus de 50 % de la production de toluène sert à la production de benzène (et xylène) par hydrodésalkylation ou dismutation. Une utilisation majeure du toluène est la production de phénol, une matière brute pour la production de caprolactame qui est à son tour une matière brute pour la production de nylon, de fibres synthétiques et de résines. 12 % de la production de toluène sert à faire du toluène diisocyanate (TDI) [CEFIC, 2000 n°77]. Les autres usages sont indiqués en Figure 8.2.

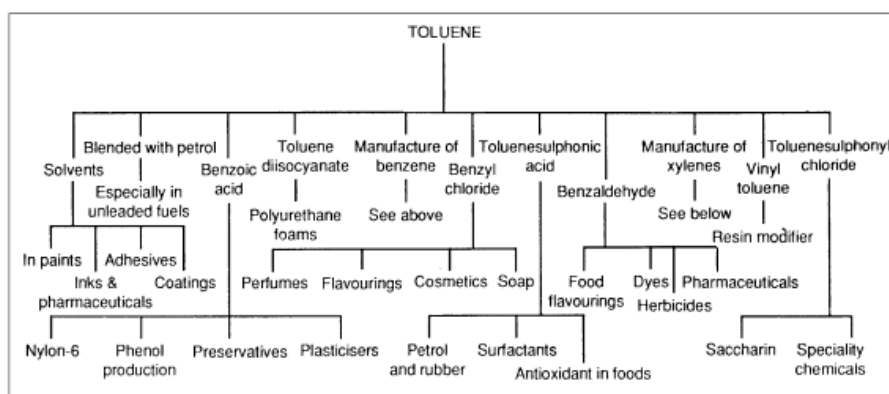


Figure 8.2 : Usages du toluène
[EC DGXI, 1993 n°8]

8.1.3 Xylènes

En Europe et aux États-Unis, le reformat est la source principale de xylènes (C_8H_{10}) (85 à 90 %). La production de xylènes se concentre normalement sur le para-xylène, mais la plupart des producteurs extraient également du ortho-xylène. Certains producteurs extraient également du méta-xylène. L'éthyle benzène peut être séparé par super-cristallisation fractionnée avant traitement à l'ortho-, para- ou méta-xylène. Les divers usages des xylènes sont indiqués en Figure 8.3. Le para-xylène est transformé en polyéthylène téréphtalate (PET) qui est principalement utilisé dans la production de bouteilles en plastique. Les xylènes mixtes sont principalement utilisés comme solvants tandis que le ortho-xylène sert à l'anhydride phthalique.

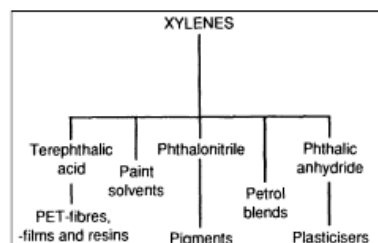


Figure 8.3 : Usages des xylènes
[EC DGXI, 1993 n°8]

8.1.4 Cyclohexane

Certaines installations pour hydrocarbures aromatiques incluent une unité de cyclohexane et, bien qu'il ne s'agisse pas d'une substance aromatique, elle est abordée ici en raison de la nature intégrée du procédé au cyclohexane. Cette substance est obtenue à partir de benzène pur.

8.1.5 Capacité de production

La production d'hydrocarbures aromatiques est répartie en Europe comme le montrent les Tableaux 8.1 et 8.2 ci-dessous.

Pays	Benzène		Toluène		p-xylène	
	Nb d'unités	Capacité nominale (kt/an)	Nb d'unités	Capacité nominale (kt/an)	Nb d'unités	Capacité nominale (kt/an)
Autriche	1	30	1	5	-	-
Belgique	3	215	2	75	(Remarque 1)	(Remarque 1)
Finlande	1	140 ⁽²⁾	-	-	-	-
France	8	1030	3	105	1	130
Allemagne	16	2220	8	885	4	370
Italie	6	850	4	400	2	300
Pays-Bas	5	1630	1	250	1	500
Portugal	1	60	1	140	1	125
Espagne	3	485	2	320	1	90
Royaume-Uni	9	1450	4	550	1	330
Total	57	8100	28	2760	11	1850

Remarque 1 : Une nouvelle unité (de 420 kt/an) sera mise en service en l'an 2000
Remarque 2 : Capacité maintenant de 110 kt/an

Tableau 8.1 : Sites européens de production d'hydrocarbures aromatique

[CEFC, 2000 n°77], après amendements suite aux commentaires du groupe de travail technique

Pays	Lieu	Benzène	Toluène	para-xylène
Autriche	Schwechat	X	X	
Belgique	Anvers	X	X	
Finlande	Porvoo	X		
France	Berre	X	X	
	Carling	X		
	Dunkerque	X		
	Feyzin	X	X	
	Gonfreville	X	X	X
	Lavera	X		
Allemagne	Böhlen	X		
	Burghausen	X		
	Gelsenkirchen	X		X
	Godorf	X	X	X
	Heide	X	X	
	Köln-Worringen	X	X	
	Lingen	X		
	Ludwigshafen	X		
	Schwedt	X	X	X
	Wesseling	X	X	X
Italie	Mantova		X	
	Porto Marghera	X	X	
	Porto Torres	X	X	
	Priolo	X	X	X
	Sarroch	X		X
Pays-Bas	Geleen	X		
	Botlek	X	X	X
	Terneuzen	X		
Portugal	Oporto	X	X	X
Espagne	Algeciras	X	X	X
	La Rabida	X		
	Puertollano	X		
R.U.	Grangemouth	X		
	Middlesborough	X		
	Stanlow	X	X	
	Wilton	X	X	X

Tableau 8.2 : Emplacement des installations de production d'hydrocarbures aromatiques en UE

[CEFC, 2000 n°77]

8.1.6 Facteurs économiques

L'industrie des hydrocarbures aromatiques en Europe occidentale représente un gros secteur d'activités et, en 1998, la production s'élevait à plus de 10 Mt (pour une valeur de 2,3 milliards de \$).

Taux de production. En 1997, le marché mondial du benzène était d'environ 28 TMAPA avec une production annuelle de 6,5 Mt en Europe occidentale, de 8 Mt aux États-Unis et de 4 Mt au Japon. En 1997, les taux de production annuels des autres aromatiques étaient les suivants : toluène (2,6 Mt), ortho-xylène (0,7 Mt), para-xylène (1,4 Mt) et cyclohexane (1,1 Mt). Les aromatiques sont des hydrocarbures liquides à température ambiante qui peuvent être aisément importés de pays lointains. Bien que la production d'hydrocarbures aromatiques soit réduite en Extrême-Orient, la production du Golfe du Mexique et du Golfe arabe est accessible à l'Europe.

Croissance. Entre 1988 et 1997, la production européenne de benzène s'est accrue d'une moyenne de 1,5 % par an, avec une augmentation particulièrement marquée en 1993 et en 1995. Un facteur important de la production européenne future de benzène est représenté par le programme Auto Oil de l'Union Européenne. Les hydrocarbures aromatiques sont présents dans l'essence pour augmenter le contenu en octane mais, au 01/01/2000, la directive a demandé que la concentration de benzène soit réduite de <5 % (elle était normalement de 3 % de toute façon) à <1 %. Cela aura pour effet d'augmenter la production de benzène dans l'UE (entre 0,5 et 1 TMAPA), ce qui peut affecter l'équilibre entre l'offre et la demande. La croissance prévue de la capacité de production de benzène en UE est faible entre 1998 et 2003 et elle sera principalement motivée par le besoin de récupérer du benzène des charges d'alimentation en amont en réponse au programme Auto Oil. Les taux de croissance des autres hydrocarbures aromatiques sont très faibles. Seul le para-xylène a donné lieu à une demande accrue significative, ce qui est dû à l'usage croissant de polyéthylène téréphtalate (PET) pour les emballages [CEFIC, 2000 n°77].

Prix du marché. Le marché des hydrocarbures aromatiques est complexe en ce qu'il touche à six principaux produits (benzène, toluène, xylènes mixtes, ortho-xylène, para-xylène, cyclohexane) qui sont produits à partir de procédés et matières premières très différents. Les prix du marché des produits aromatiques sont liés entre eux et dépendent également du coût du pétrole brut, du prix du naphthé et du taux de change du dollar américain. Les prix varient également selon la saison du fait que les matières premières légères de craqueur (comme le GPL) sont plus souvent utilisées en été et qu'ils produisent moins d'hydrocarbures aromatiques que les charges d'alimentation plus lourdes. Par conséquent, les marchés sont très volatiles et une petite fourniture additionnelle peut entraîner une baisse considérable du prix (et vice-versa).

Les figures 8.4 et 8.5 montrent la volatilité des cours européens au comptant pour le benzène et le para-xylène ainsi que leurs tendances globales à la réduction de prix.

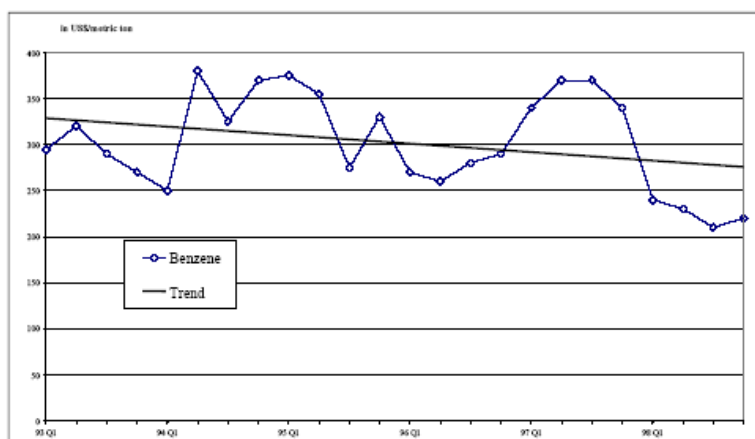


Figure 8.4 : (1998 – 1993) Tendance des prix pour le cours au comptant du benzène en Europe [CEFIC, 2000 n°77]

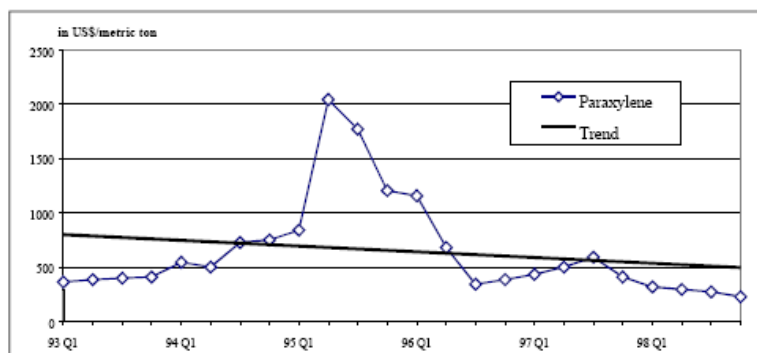


Figure 8.5 : Tendance des prix pour le cours au comptant du para-xylène en Europe (1993 – 1998)
[CEFIC, 2000 n°77]

Les autres hydrocarbures aromatiques et charges d'alimentation présentent des prix hautement volatiles sur la période 1993-99 et le Tableau 8.3 montre combien les indices des coûts varient relativement au prix moyen pour chaque substance chimique.

Substance	Prix maximal relatif (date)	Prix minimal relatif (date)
Naphta	133 (T3-96)	63 (T1-99)
Benzène	130 (T4-94)	72 (T1-99)
Toluène	131 (T4-99)	77 (T1-99)
Para-xylène	183 (T4-95)	58 (T1-99)
Essence de pyrolyse	127 (T3-93)	69 (T1-99)

Tableau 8.3 : Indices des coûts des aromatiques 1993 – 99
[CEFIC, 2000 n°77]

Rentabilité. Il est difficile d'analyser la rentabilité de la production du BTX en raison de la variété des divers procédés et charges d'alimentation, mais des modèles informatiques peuvent être utilisés pour quantifier les facteurs économiques théoriques de la production. Chemical Market Associates Inc (CMAI) a deux modèles couvrant la rentabilité de la production de benzène et de toluène à partir de reformat et d'essence de pyrolyse sur la base desquels il est possible de produire des études économiques confidentielles pour la vente aux souscripteurs.

Un rapport du CEFIC [CEFIC, 2000 n°77] de la CMAI d'octobre 1998, "Modèle pétrochimique", considère qu'une unité typique prenant 540 kt/an d'essence de pyrolyse (pygas) produira 160 kt/an de benzène, 80 kt/an de toluène et 300 kt/an de raffinats. Sur la base d'un coût d'investissement de 80 M € et de coûts de production de 30 €/t, la marge d'exploitation était de 2,12 M €/an. Étant donnés les dépôts de garantie pour dépréciation, le retour sur le capital investi (12 M €/an sur un capital de 80 M €) et les dividendes des actionnaires, l'établissement fonctionnait à perte. Une autre étude de ChemSystems sur les trimestres 1 et 2 de 1999 montrait que l'extraction du benzène à partir d'essence de pyrolyse par l'installation leader pour la distillation extractive couvrirait à peine les coûts de production et d'amortissement de l'installation (hors coûts financiers).

Une synthèse CEFIC [CEFIC, 2000 n°77] tirée d'un rapport de ChemSystems sur la rentabilité de la production de xylènes identifie un grand écart entre les établissements en tête de file et les suiveurs au cours du deuxième trimestre 1997. Le chef de file avait une charge décaissée en production totale de 210 €/tonne de para-xylène tandis que les suiveurs présentaient une charge décaissée de 495 €/tonne de para-xylène. Cela est en ligne avec un prix de marché de 390 €/tonne pour le para-xylène.

Ces analyses en termes économiques démontrent que les marchés des hydrocarbures aromatiques sont très volatiles avec un surplus général de production et une demande en baisse. Cela fait qu'il est difficile de prévoir à long terme les prix de marché, la rentabilité et la planification des investissements. Ceci dit, de nouvelles technologies telles que la conversion de gaz de pétrole liquéfiés (GPL) en hydrocarbures aromatiques peuvent donner un aspect plus réaliste en vue de nouveaux investissements.

8.2 Procédés et techniques appliqués

Il existe une grande variété de configurations d'installation pour la production d'hydrocarbures aromatiques et cette gamme de possibilités va des systèmes simples pour la seule production de benzène à des installations complexes produisant toute la gamme d'aromatiques. Sauf dans certains cas particuliers, les unités de production de benzène produisent également du toluène et du xylène (qui peuvent être séparés pour la vente comme produits purs ou mis à niveau en benzène).

Le choix du procédé de production est une décision stratégique qui dépend de la disponibilité et du coût de la charge d'alimentation et de la demande en produits aromatiques. La composition des matières premières d'essence de pyrolyse et de reformat peut être influencée dans une certaine mesure en réglant les conditions de fonctionnement et la qualité des matières d'alimentation des vapocraqueurs et du reformeur, mais les hydrocarbures aromatiques restent toujours des produits secondaires des procédés visant à produire des oléfines et de l'essence. L'essence de pyrolyse et le reformat ne sont jamais fournis comme fractions pures mais, une fois que les aromatiques ont été extraits, le reste de la matière d'alimentation (c'est-à-dire la fraction C_5 et la fraction non aromatique C_6 - C_8 "Raffinat") peut offrir une certaine valeur dans le gisement d'essence de voiture des raffineries ou peut être recyclé comme matière d'alimentation pour les installations de vapocraquage.

Telles sont les variations parmi les charges d'alimentation et les produits désirés que chaque installation d'hydrocarbures aromatiques a une configuration presque unique. La production d'aromatiques issue des matières premières pétrochimiques utilisera toutefois tout ou partie d'un ensemble de procédés unitaires connectés ou intégrés permettant la séparation des aromatiques (des substances non aromatiques), l'isolation des produits purs et la conversion chimique de produits plus avantageux.

Séparation et isolation des hydrocarbures aromatiques L'isolation du benzène pur de ses matières premières est complexe du fait qu'elle comporte la formation d'azéotropes avec de nombreux alcanes C_6 , C_7 et C_8 . Les azéotropes peuvent être brisés au moyen de procédés sophistiqués de séparation physique indiqués dans le Tableau 8.4. Ces procédés sont généralement exécutés à des pressions inférieures à 10 bar et à des températures inférieures à 220 °C, mais ils requièrent la purification et le recyclage d'un solvant d'extraction. En pratique, les méthodes les plus fréquemment appliquées sont l'extraction de solvant suivie par la distillation.

Fonctionnement	Problème de séparation	Condition du fonctionnement de base / économique
Distillation azéotropique	Séparation BTX de l'essence de pyrolyse	Teneur élevée en aromatiques (>90 %)
Distillation extractive	Séparation BTX de l'essence de pyrolyse	Teneur moyenne en aromatiques (>65 - 90 %)
Extraction liquide-liquide	Séparation BTX à partir de l'essence de reformat	Teneur faible en aromatiques (20 - 65 %)
Cristallisation par congélation	Isolation du para-xylène à partir d'un mélange 1,3 / para-xylène	Pré-séparation distillative du 0-xylène et de l'éthyle benzène à partir des fractions aromatiques C_8
Adsorption sur solides	Isolation du para-xylène à partir des fractions aromatiques C_8	Adsorption continue, réversible et sélective
Complexe avec BF_3/HF	Isolation de méta-xylène à partir d'un mélange de xylène	Complexation sélective

Tableau 8.4 : Opérations unitaires typiques pour la récupération d'hydrocarbures aromatiques
[Weissermel & Arpe, 1993 n°59] [Federchimica, 2000 n°122]

La **distillation azéotropique** n'est pas une opération unitaire fréquemment utilisée, mais elle implique l'addition d'agents auxiliaires fortement polarisés (alcools, cétones, eau) qui facilitent la suppression des alcanes et cycloalcanes. Une assumption sous-tendant l'utilisation de la distillation azéotropique est que les fractions sont des coupes étroites desquelles les substances non aromatiques sont supprimées. L'acétone est ajoutée pour récupérer la fraction de benzène tandis que le méthanol est utilisé dans le cas de la fraction de toluène et de xylène. L'acétone ou le méthanol sont extraits avec de l'eau, récupérés par distillation et recyclés dans la colonne azéotropique [Austria UBA, 2000 n°129].

Tout comme dans la distillation azéotropique simple, les fractions à coupe étroite sont utilisées pour **distillation extractive**. La fraction aromatique est alimentée au milieu de la colonne tandis que le solvant sélectif l'est par le haut. Les substances non aromatiques quittent la colonne par le haut tandis que le solvant avec les hydrocarbures aromatiques sont éliminés par le bas. Le produit du fond – un mélange de solvant et d'aromatique pur – est séparé du solvant dans une colonne de distillation. Comparé à la distillation azéotropique dans laquelle la substance auxiliaire agit sur le fraction non aromatique, les agents auxiliaires dans la distillation extractive agissent sur la fraction aromatique et diminuent sa volatilité [Austria UBA, 2000 n°129].

De nombreux solvants et mélanges différents sont utilisés dans les procédés d'**extraction liquide-liquide**. Les nombreuses modifications de l'extraction liquide-liquide se distinguent par des opérations à contre-courant. Normalement, une colonne d'extraction est utilisée dans laquelle le mélange à séparer est alimenté en milieu de colonne et le solvant par le haut de la colonne. Les substances non aromatiques quittent la colonne par le haut tandis que les aromatiques et le solvant sont éliminés par le bas. Pour éliminer la séparation, une partie de la fraction des hydrocarbures aromatiques purifiés est remise en circulation en bas de l'extracteur pour forcer les hydrocarbures non aromatiques hors du produit d'extraction. Dans l'étape qui suit, l'extrait doit être séparé dans les hydrocarbures aromatiques et le solvant. Deux possibilités sont ouvertes pour la séparation : distillation directe (souvent avec un distillateur à vapeur) ou réextraction des hydrocarbures du solvant sélectif avec un hydrocarbure léger tel que le pentane (les aromatiques sont dégagés du solvant par une simple distillation et cette méthode permet d'économiser sur le solvant extractif et est énergétiquement favorable). La principale différence entre l'extraction liquide-liquide et la distillation extractive consiste en ce que, dans la première, le solvant d'extraction doit être polaire de sorte que, à toutes les étapes, un système en deux phases liquides aisément séparables est retenu [Austria UBA, 2000 n°129].

Le procédé liquide-liquide et celui de distillation extractive utilisent des solvants sélectifs qui dissolvent la fraction des hydrocarbures aromatiques mieux que celle des hydrocarbures non aromatiques. La polarité croissante du solvant augmente sa sélectivité, mais diminue sa capacité. Les résidus de solvant dans le raffinat (fraction des non aromatiques) doivent être séparés et recyclés. La séparation de la fraction C_8 (constituée principalement d'ortho-, de méta- et de para-xylène) est très difficile et peut faire appel à des techniques telles que la cristallisation ou l'adsorption des solides.

La **cristallisation** ne peut être utilisée que si l'ortho-xylène et l'éthyle benzène ont été séparés du mélange parce qu'ils peuvent former des systèmes eutectiques avec le para-xylène. Au cours de la première étape, l'ortho-xylène à point d'ébullition élevé est éliminé dans une colonne de distillation du mélange éthyle benzène/méta-xylène/méta-xylène/para-xylène. Au cours d'une étape ultérieure, l'éthyle benzène est séparé par distillation. Une fraction intermédiaire de méta-xylène/para-xylène subsiste avec un ratio de 2 à 1. Cette fraction peut être soigneusement séchée pour éliminer l'eau. Pour cela, l' Al_2O_3 ou le SiO_2 sont utilisés et le contenu en eau du mélange est approximativement de 100 ppm après séchage. Ce mélange libre d'eau est ensuite refroidi à des températures se situant entre - 20 et - 75 °C et les dépôts de para-xylène sur les parois froides. Le para-xylène est gratté sur les parois froides par des réfrigérants de raclage et éliminé sous forme d'une boue de cristal. La boue de cristal est séparée dans un gâteau de cristal et un filtrat au moyen de filtres ou de décanteuses. Après la première étape de ce procédé, le gâteau de procédé contient environ 70 % de para-xylène. Du para-xylène avec une pureté de 99,5 % peut être obtenu en utilisant une série de procédés de fusion et de cristallisation [Austria UBA, 2000 n°129].

La séparation du para-xylène peut également être obtenue par **adsorption sur des matières solides** dont la surface et la structure de pores démontrent une spécificité d'adsorption pour le para-xylène. Deux procédés différents ont des applications commerciales. Dans le procédé Aromax, le para-xylène est adsorbé de façon sélective sur des zéolithes (crible moléculaire) à partir de la phase liquide à 200 °C et à 15 bar. Le procédé Parex utilise des adsorbants solides poreux à 120-175 °C en phase liquide et la désorption est exécutée par lavage au toluène ou au p-diéthylbenzène [Austria UBA, 2000 n°129].

Conversion chimique. Les flux initiaux de produit peuvent être convertis en produits plus bénéfiques en utilisant des techniques telles que :

- toluène en benzène par hydrodésalkylation (THD ou HDA)
- toluène en benzène et xylène par dismutation de toluène (TDP)
- xylène et/ou méta-xylène en para-xylène par isomérisation

Ces procédés ont été exécutés à des pressions en deçà de 30 bar et à des températures inférieures à 400 °C, bien que les températures THD puissent s'élever jusqu'à 750 °C et à des pressions allant jusqu'à 60 bar.

La plupart des procédés aromatiques sont créés et conçus par des prestataires de technologie qui disposent généralement de bases internationales et ont été développés au moyen des meilleures techniques disponibles. Les modèles de procédé n'intègrent normalement pas de dispositif d'échappement vers l'atmosphère. Un autre aspect important de la plupart de ces procédés est que ceux-ci sont généralement conçus et intégrés avec des unités et procédés adjacents de service. Dans les établissements chimiques ou complexes de raffinerie, l'intégration permet l'usage commun d'installations, de manipulation de produits dérivés et d'équipements communs tels que des dispositifs de brûlage à la torche et de traitement des eaux usées.

De nombreuses configurations et intégrations différentes sont possibles avec des installations adjacentes. Pour simplifier la situation, CEFIC a suggéré d'établir trois configurations typiques d'établissements pour hydrocarbures aromatiques [CEFIC, 2000 n°113] :

Configuration des installations	Opérations unitaires de base
A. Complexe intégré pour oléfines et BT (Benzène/Toluène) ou BTX (BT & Xylènes)	Hydrogénation des diènes, distillation, extraction ou distillation extractive pour récupération de benzène, établissement pour hydrodésalkylation
A. Complexe intégré de raffinerie et BT (Benzène/Toluène) ou BTX (BT & Xylènes)	Distillation, extraction pour récupération de benzène, traitement d'argile, récupération de para-xylène, isomérisation de toluène ou xylène
C. Complexe polyester à base de PX (para-xylène)	Lavage d'alimentation, distillation, récupération de para-xylène (adsorption ou cristallisation), isomérisation de xylène

Pour donner une indication de la complexité des procédés aromatiques, il existe plus de 70 brevets de procédés et plus de 20 concédants de brevets de procédés, chacun avec des charges d'alimentation et spécifications de procédé différentes et conformes aux conditions locales [CEFIC, 2000 n°78]. Un résumé des procédés les plus communs pour la production d'aromatiques est présenté dans le Tableau 8.5.

Procédé	Objet du procédé	Conditions du procédé				Autres caractéristiques
		Pression (bar)	Temp (°C)	Catalyseur ou solvant*)	Élément réactif	
1. Procédés de raffinage :						
Hydrogénation d'essence de pyrolyse	Hydrogénation de diènes et désulfuration	40 – 60	200 – 250	Co, Mo, Ni, Pd	H ₂	Procédé à deux étapes
Raffinage sous pression de benzol	Hydrogénation du benzol en four à coke	20 – 50	350	Co, Mo	H ₂	Réduction du soufre à moins de 0,5 ppm ; élimination des hydrocarbures non saturés, ce qui empêche la production de benzène par distillation.
Cyclar (UOP)	Aromatiques issus des GPL	2 - 10	475 - 650	Zéolithe		Élève les gaz de tête de puits aux hydrocarbures aromatiques
2. Procédés de désalkylation :						
Procédé Litol de Houdry	Production de benzène à partir de toluène	50	600	Co, Mo	H ₂	Hydrogénation des composés non saturés ; hydrocraquage des hydrocarbures non aromatiques ; désulfuration, désalkylation et déshydrogénation des naphthènes entraînent des rendements d'enzène plus élevés.
Houdry, désalkylation (HDA)		45	max. 750	-	H ₂	Rendement de benzène jusqu'à 99 %
THDA (UOP)	Benzène issu du toluène par voie thermique	30 - 100	550 – 800	aucun		Conversion inférieure à la voie catalytique
3. Procédés d'isomérisation :						
Octafining	Augmente la proportion de para-xylène	10 -30	425 – 480	Pt/Zéolithe	H2	Procédés comparables à Isomar (UOP), Isoforming (Exxon) et Isarom (IFP)
MAHI (Mobil)	para-xylène	Phase gazeuse		Catalyseur ZSM-5		
4.Transalkylation :						
Arco	Production d'aromatiques au benzène et C8 à partir de toluène	2	480 – 520	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	-	Procédé à lit fluidisé en phase gazeuse
Tatoray		10 - 50	350 – 530	Zéolithe	H2	Procédé adiabatique
Mobil LTD		46	260 - 315	Zéolithe	-	Durée de vie du catalyseur d'environ 1,5 ans
5. Procédés d'extraction :						
Procédé Udex	Extraction des aromatiques	5 -8	130 – 150	diéthylène glycol		Rapport de solvant : aromatique brut = 6-8 : 1
Procédé Sulfolane		2	100	Sulfolane*		Rapport de solvant : aromatique brut = 3-6 : 1
Procédé Arosolvan		1	20 - 40	N-méthyl-pyrrolidone*		Rapport de solvant : aromatique brut = 4-5 : 1
Procédé IFP		1	20 - 30	Diméthyl-sulfoxyde*		Rapport de solvant : aromatique brut = 3-5 : 1
Procédé Morphylex		1	180200	N-formyl-morpholine*		Rapport de solvant : aromatique brut = 5-6 : 1
Carom (UOP)		1	120	Tétraéthylène glycol ("concentré Carom")		Rapport de solvant : aromatique brut = 3 : 1
Glitsch GT-BTX	Bx/toluène de la matière première du reformeur cat	1	120	Solvant au diméthyl-sulfoxyde		Rapport de solvant : aromatique brut = 2,5 : 1
6. Distillation extractive :						
Procédé Distapex	Production d'hydrocarbures aromatiques	1	≤ 170	N-méthyl-pyrrolidone*		Rapport de solvant : aromatique brut = 2,5-4 : 1
Procédé Morphylane		2	180 - 200	N-formyl-morpholine*		Rapport de solvant : aromatique brut = 3 : 1
7. Procédés de cristallisation :						
Procédé Amoco	Production de para-xylène	Atmos.	-55 à -65			Cristallisation de la fonte en deux étapes

Procédé	Objet du procédé	Conditions du procédé				Autres caractéristiques
		Pression (bar)	Temp (°C)	Catalyseur ou solvant*)	Élément réactif	
8. Adsorption :						
Parex (UOP)	para-xylène issu des xylènes mixtes	Phase liquide	120 - 175	Cribles moléculaires en "lit mobile"		97 % de récupération de para-xylène

Tableau 8.5 : Synthèse des procédés typiques de production d'hydrocarbures aromatiques
sur la base de [Stadelhofer, n°115]

Étant donnée la difficulté à définir des descriptions de procédé, les sections suivantes présentent des descriptions générales des procédés sur la base des apports en essence de pyrolyse et en reformat.

8.2.1 Benzène à partir d'essence de pyrolyse

Une excellente source d'aromatiques BTX est l'essence de pyrolyse (pygas) produite, en sus de l'éthylène, par craquage à haute température et à temps de séjour réduit des gaz paraffiniques, des huiles de pierre, du gasoil ou d'autres hydrocarbures. Selon le degré de craquage, l'essence de pyrolyse contient généralement de 20 à 40 % de benzène, de 16 à 20 % de toluène, de 10 à 13 % d'hydrocarbures aromatiques supérieurs (comme l'éthyle benzène, le styrène ou des xylènes), avec un équilibre d'hydrocarbures non aromatiques (principalement, des oléfines et des diènes) [CEFIC, 2000 n°78].

Un procédé général de production est illustré dans la Figure 8.6. La première étape du procédé (Platfining) consiste généralement en une "préparation de la charge d'alimentation" dans une unité d'hydrogénation à deux étages afin d'éliminer les molécules non saturées (oléfines et diènes) et les composés contenant de l'azote sulfurique et de l'oxygène. La première étape utilise une température modérée pour traiter de façon sélective les diènes ; elle est suivie par une étape de distillation pour éliminer les fractions légères et lourdes. La seconde étape d'hydrogénation à température plus élevée (normalement, 300 °C), désulfure dans le même temps la charge d'alimentation et combine les mono oléfines à l'hydrogène. Le produit en résultant, après élimination des fractions légères et lourdes, contient normalement 40 % de benzène et 20 % de toluène.

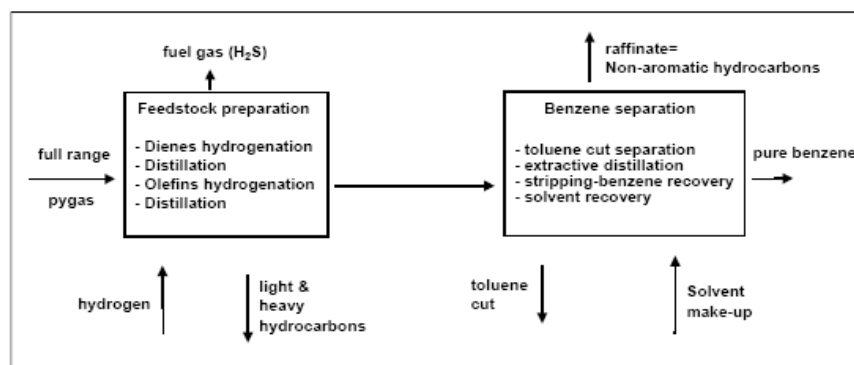


Figure 8.6 : Production de benzène à partir d'essence de pyrolyse par distillation extractive
[CEFIC, 2000 n°78]

La deuxième étape ("séparation du benzène") isole les composants aromatiques simples. La coupe de toluène est tout d'abord libérée de la charge d'alimentation. Les hydrocarbures aromatiques et le benzène sont ensuite séparés par distillation extractive ou par extraction liquide-liquide. Les solvants sont des substances hautement polaires démontrant un degré élevé d'affinité avec le benzène. Le choix du solvant est le facteur clé relativement au coût parce les quantités requises pour les meilleurs solvants sont moindres et ceux-ci consomment moins d'énergie et requièrent des équipements moins importants. Les solvants d'usage commun sont énumérés dans le Tableau 8.5.

8.2.2 Benzène et toluène issus du reformat ou de l'essence de pyrolyse

Le procédé d'essence de pyrolyse (ci-dessus) peut également être utilisé pour produire du benzène et du toluène purs à partir d'essence de pyrolyse ou de la coupe du reformat BT (benzène/toluène) d'une raffinerie Platformer. Le procédé peut être appliqué, à condition que :

- * une coupe étroite de benzène et de toluène soit distillée pendant l'étape de préparation de la charge d'alimentation.
- * la coupe est directement traitée par extraction liquide-liquide ou distillation extractive au cours de laquelle le benzène et le toluène sont extraits simultanément par le solvant.
- * le benzène et le toluène purs sont distillés à partir du produit récupéré par le haut de la colonne de rectification de solvant.

8.2.3 Benzène et para-xylène à partir du reformat

Le reformat est produit dans des raffineries par hydrotraitement du naphta (pour éliminer le soufre et l'azote), suivi par reformage catalytique (pour optimiser la production d'aromatiques) : ce procédé est donc assuré dans les raffineries BREF. Comme indiqué dans la Figure 8.7, le reformat obtenu est séparé par distillation dans trois coupes aromatiques (C_7 , C_8 et C_9/C_{10}) pour usage comme charges d'alimentation à l'intérieur d'un établissement d'hydrocarbures aromatiques.

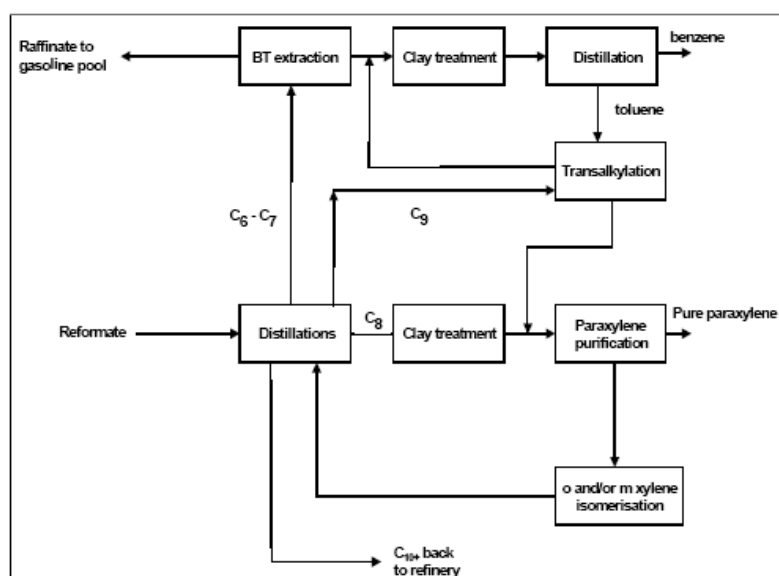


Figure 8.7 : Production de benzène à partir de essence de pyrolyse par distillation extractive [CEPIC, 2000 n°78]

La coupe C_6-C_7 est traitée par extraction liquide-liquide ou distillation extractive pour produire des coupes de benzène et toluènes purs. Les hydrocarbures non aromatiques restants (raffinat) sont recyclés en raffinerie ou dans une installation de vapocraquage.

La coupe C_8 sert comme source de para-xylène. Les isomères de xylènes ont des points d'ébullition semblables (138-144 °C) et il n'est donc pas possible de séparer le para-xylène par distillation. La séparation est donc réalisée par adsorption (souvent dans un lit à grille tournante continue) ou cristallisation (exploitant la différence des points de fusion du para-xylène et des autres isomères de xylènes. Après appauvrissement du para-xylène, le courant mixte d'isomère peut entamer un phénomène d'isomérisation pour convertir les isomères d'ortho- et de méta-xylène en para-xylène additionnel.

La coupe C_9/C_{10} est mélangé à la coupe de toluène et soumis à un processus de transalkylation pour obtenir des xylènes mixtes (pour recyclage à l'étape de séparation du para-xylène) et du benzène (pour purification dans l'unité de distillation).

Cette configuration standard de procédé peut être modifiée pour satisfaire certains besoins particuliers du marché, par exemple.

- * le toluène (et la coupe appauvrie en xylènes) peut entamer un processus d'hydrodésalkylation pour générer du benzène additionnel (par distillation subséquente)
- * le toluène peut être soumis à un processus de dismutation pour produire du benzène et des xylènes de plus grande valeur.

- * L'ortho-xylène peut être distillé et vendu comme produit commercialisable
- * les xylènes peuvent être vendus ou expédiés comme charge d'alimentation pour les établissements de production d'ortho-, méta- ou para-xylène.
- * le méta-xylène pur peut être extrait et vendu comme produit commercialisable

8.2.4 Cyclohexane

Les points d'ébullition du benzène, du cyclohexane et de leurs azéotropes sont semblables et leur séparation n'est donc pas possible par distillation. Par conséquent, dans l'hydrogénation du benzène en cyclohexane, il faut éviter qu'un courant mixte ne se produise en mettant à réagir la totalité du benzène. L'hydrogénation est tout d'abord exécutée en phase liquide (en présence d'un catalyseur solide ou dissous au nickel), puis par hydrogénation catalytique en phase gazeuse pour convertir le benzène restant. Le cyclohexane pur est obtenu en dégazant les gaz dissous dans une procédure de désorption légère.

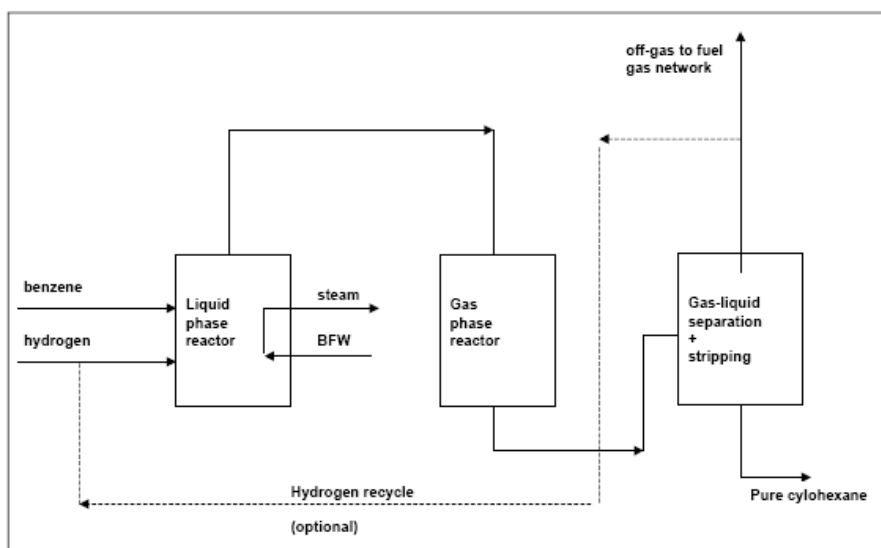


Figure 8.8 : Production de cyclohexane
[CEFIC, 2000 n°78]

8.2.5 Substances chimiques auxiliaires

Un certain nombre de substances chimiques auxiliaires sont utilisées dans le procédé décrit plus haut.

- * hydrogène, pour préparer les charges d'alimentation (conversion des oléfines et diènes) pour convertir les hydrocarbures aromatiques supérieurs en benzène par HDA et pour convertir le benzène en cyclohexane
- * catalyseur d'hydrogénation (pour réactions en phase liquide ou gazeuse)
- * autres catalyseurs (pour dismutation, isomérisation)
- * adsorbants (pour séparation du xylène)
- * argile (pour élimination des oléfines)
- * solvants (pour extraction de benzène et de para-xylène)
- * gaz de combustion (consommé et produit)
- * azote (pour inertage, étouffement)
- * eau de procédé (pour améliorer les performances du solvant d'extraction de benzène)
- * vapeur (brûlage à la torche, éjecteurs)
- * substances chimiques de procédé (comme des inhibiteurs ou des stabilisateurs)

8.2.6 Unités intégrées de protection de l'environnement

Une usine d'hydrocarbures aromatiques est généralement installée à l'intérieur d'une raffinerie ou d'un complexe pétrochimique et elle exploite l'infrastructure écologique de ces installations, en particulier [CEFIC, 2000 n°78] :

- * recyclage des coupes appauvries (une fois les substances désirables extraites) comme composants pour essence de voiture ou charges d'alimentation pour les installations de vapocraquage
- * recyclage, dans un réseau complet de gaz combustible, des produits les plus légers, comme les évacuations de réaction d'hydrogénation. Une usine néerlandaise a utilisé l'exercice Linhoff (technologie d'effilage) pour exploiter toutes les possibilités d'échange thermique optimisé et de récupération de chaleur [InfoMil, 2000 n°83]
- * génération des services
- * élimination du H₂S des gaz d'échappement
- * techniques de gestion des économies d'énergie
- * réseau de brûlage à la torche
- * installation centralisée de traitement des eaux usées
- * stockage en vrac des hydrocarbures aromatiques [EC DGXI, 1990 n°16]
 - dans des réservoirs à toit flottant avec double obturation ou dans des réservoirs à toit fixe incorporant avec toit flottant interne et dispositifs d'obturation hautement sécurisés, ou
 - dans des réservoirs à toit fixe qui, pour un produit donné ou un intermédiaire, ont des phases gazeuses interconnectées et récupération ou absorption de gaz à échappement unique
- * le chargement ou déchargement des hydrocarbures aromatiques (ou courants riches en aromatiques) des camions-citernes, des wagons-citernes, des cargos ou des barges font appel à des systèmes de ventilation à circuit fermé (incluant le véhicule lui-même) Les gaz sont raccordés soit à une unité de récupération de gaz, soit au brûleur du système de torche. Si possible, les camions ou wagons-citernes sont en charge de fond [EC DGXI, 1990 n°16].

8.3 Niveaux de consommation et d'élimination

Les émissions en provenance des usines d'hydrocarbures aromatiques résultent, dans une grande mesure, de l'utilisation d'équipements (chaleur, énergie électrique, vapeur, eau de refroidissement par exemple) requis par les procédés de séparation des aromatiques. Un élément relativement mineur des émissions est lié au procédé de base, mais certaines peuvent résulter de l'élimination de certaines impuretés, de courants de déchets inhérents générés pendant le traitement et les émissions en provenance des équipements. Certaines réactions chimiques ont lieu à des pressions et des températures très élevées, mais elles sont inhérentes aux procédés. Il n'existe pas de paramètres particuliers de procédé qui débouchent sur des modes normaux d'émission.

8.3.1 Facteurs influençant la consommation et les émissions

La demande pour des produits aromatiques varie selon les régions et les différences qui en résultent dans la configuration du procédé rendent difficile la description des niveaux de consommation et d'émission des usines d'hydrocarbures aromatiques. Une comparaison entre les unités de production ne peut être réalisée sans comprendre ou prendre en compte les performances des installations concernées. Les facteurs locaux incluent la définition de la base d'émission, les techniques de mesure, l'emplacement de l'installation et la capacité / l'âge de l'unité (tous facteurs précédemment expliqués en Section 4.4).

Deux facteurs significatifs relativement aux usines d'hydrocarbures aromatiques sont la définition des limites des installations et le degré d'intégration avec les procédés en amont et en aval. Les usines sont normalement décrites en termes d'équipement et d'unités de procédé à l'intérieur et à l'extérieur des limites d'unité. Les usines d'hydrocarbures aromatiques sont toutefois complexes parce qu'elles impliquent plusieurs étapes de traitement (chacune avec leurs propres limites) pour se situer en différents endroits d'un complexe chimique ou de raffinerie.

Des systèmes tels que le traitement des eaux usées et les dispositifs de brûlage à la torche sont généralement optimisés sur un complexe chimique complet. L'intégration avec d'autres unités de procédé peut permettre une récupération plus efficace des courants de déchets ou leur utilisation par d'autres procédés au sein d'un complexe chimique ou d'une raffinerie de la façon la plus rentable. Les courants de

gaz d'échappement contenant parfois de grosses concentrations d'hydrogène ou d'autres composants précieux sont normalement récupérés et réutilisés dans la raffinerie ou l'usine chimique adjacente.

Les niveaux d'émission sont généralement relevés par "tonnes de BTX", mais il s'agit d'une base plutôt simpliste du fait que différentes configurations utilisent des charges d'alimentation différentes (avec des contenus initiaux différents en aromatiques) et ces niveaux présentent donc une très grande complexité avec des procédés très différents. Il convient de prendre en compte la masse des autres courants de produits fabriqués au sein de l'usine (comme le para-xylène et les xylènes mixtes).

8.3.2 Consommation d'énergie et de matière première

Comme pour les émissions, la complexité et les différents produits fabriqués dans un complexe de production d'hydrocarbures aromatiques influent sur la consommation d'énergie. En sus des facteurs locaux décrits plus haut, la consommation d'énergie dépend du contenu en aromatiques de la charge d'alimentation, du degré d'intégration thermique et des technologies. Les procédés de production des hydrocarbures d'aromatique peuvent être exothermiques, comme dans le cas d'un hydrotraitement, ou faire un usage intensif d'énergie, comme dans le cas des étapes de traitement par distillation. De nombreuses opportunités existent dans une configuration normale des installations de production pour optimiser la récupération et l'exploitation de la chaleur. Ces opportunités sont généralement exploitées dans les étapes précoces de modélisation des nouvelles usines, ou elles sont mises en oeuvre sous forme de petits projets au sein de petites installations d'exploitation. Le caractère économique de la mise en oeuvre de tels projets d'optimisation peut dépendre grandement de l'emplacement de l'usine, de l'âge de l'unité concernée, du degré d'intégration avec d'autres procédés et de la taille de l'usine.

Le Tableau 8.6 présente les fourchettes de données relatives à la consommation et à la production pour les trois configurations générales de procédé.

	Configuration du procédé		
	Benzène à partir d'essence de pyrolyse ⁽¹⁾	Benzène à partir HDA sur des coupes de TX ⁽²⁾	Usine de reformat ⁽³⁾
1. Consommation (par tonne de charge d'alimentation)			
Gaz combustible	3 ⁽⁴⁾ - 35 kg	Production nette de 8,0 GJ ⁽⁵⁾	3 - 10 kg
Vapeur (t)	0,5 - 1	<0,1	0,5 - 1,5
Électricité (MWh)	<0,07	<0,07	<0,07
2. Production (tonnes de produits par tonne de charge d'alimentation)			
Benzène	0,2 - 0,35	0,83	0,12 - 0,24 ⁽⁶⁾
Toluène	-	-	0 - 0,30 ⁽⁷⁾
Para-xylène	-	-	0,23 - 0,48
Ortho-xylène	-	-	0 - 0,25 ⁽⁸⁾
<p>1. Sur la base d'une unité de référence avec étapes de fractionnement, hydrogénation et extraction (extraction liquide-liquide ou distillation extractive), mais excluant le traitement du TX et des fractions plus lourdes (coupe C₇ +).</p> <p>2. Sur la base d'une unité de référence avec hydrodésalkylation de fractions TX, élimination ultérieure de produits légers et lourds et récupération de benzène pur.</p> <p>3. Sur la base d'une usine de référence alimentée en reformat de fraction riche en aromatiques et production de benzène pur, de toluène pur (ou dismutation de toluène), de para-xylène pur et d'ortho-xylène pur (ou isomérisation de ortho-xylène), mais excluant le platformage de naphta.</p> <p>4. Peut être égal à zéro du fait que certaines unités n'ont pas de fours de chauffage.</p> <p>5. Bien que le procédé consomme 2,0 GJ de gaz combustible par tonne de charge d'alimentation, il produit également 10,0 GJ/t de charge d'alimentation, donnant un excès de gaz combustible (net) de 8,0 GJ/t de charge d'alimentation.</p> <p>6. Productions plus importantes possibles par hydrodésalkylation généralisée de toluène au lieu d'une dismutation ou d'une transalkylation du toluène.</p> <p>7. Le maximum ne correspond pas à une configuration traditionnelle des usines d'hydrocarbures aromatiques. Normalement, tout ou partie du toluène est recyclé en xylènes mixtes et/ou benzène. 8. La configuration « maximiser ortho-xylène/minimiser para-xylène » est plus rare du fait que la demande est bien plus élevée sur le marché du para-xylène que sur celui du ortho-xylène.</p>			

Tableau 8.6 : Consommation et performances typique dans la production à partir des procédés aromatiques
[CEFIC, 2000 n°113]

8.3.3 Émissions dans l'air

Le Tableau 8.7 indique les émissions d'air possibles en provenance des usines d'hydrocarbures aromatiques

Source	Substance				
	NO _x	SO ₂	CO / CO ₂	COV	Particules
Réchauffeurs au gaz	X	X	X	X	
Sources ponctuelles	X	X	X	X	X
Activités de maintenance				X	
Émission non canalisée				X	
Chaudières de régénération	X	X	X	X	

Tableau 8.7 : Sources d'émission et substances des diverses usines d'hydrocarbures aromatiques
[CEPIC, 2000 n°78]

Réactions d'hydrogénation : Les échappements continus des procédés d'hydrogénation (hydrostabilisation de l'essence de pyrolyse, réaction au cyclohexane) peuvent contenir du sulfure d'hydrogène (issu de la désulfuration de la charge d'alimentation), du méthane et de l'hydrogène. Les gaz évacués sont normalement déchargés dans un réseau de distribution de gaz combustible pour récupération de la valeur calorifique. Si nécessaire, par exemple dans des conditions d'urgence, les gaz évacués peuvent être brûlés à la torche en provoquant des émissions de CO, NO_x, COV et particules, selon la composition du gaz ainsi que le type de torche, les dimensions du dispositif et la charge.

Réactions de désalkylation : Les gaz évacués de désalkylation peuvent être séparés dans une unité de purification d'hydrogène pour produire de l'hydrogène (pour recyclage) et du méthane (pour usage comme gaz combustible) [EC DGXI, 1993 n°8].

Émissions de combustion : Les fours de réchauffage produiront les gaz de combustion suivants :

- * *Dioxyde de soufre.* Le gaz de combustion contient des composés sulfurés qui sont convertis en dioxyde de soufre par brûlage du combustible.
- * *Oxydes d'azote.* Tous les procédés de combustion produisent des oxydes d'azote, en particulier les moteurs à gaz dans l'unité de compression d'hydrogène.
- * *Émissions des colonnes de brûlage.* Ces émissions résultent des procédés de combustion avec un contrôle moindre que dans les fours. Une combustion incomplète dans les torchères peut provoquer des émissions plus importantes d'hydrocarbures et de suies.

Les émissions de combustion sont quantifiées dans le Tableau 8.8 pour trois des configurations standard de procédé.

	Configuration du procédé		
	Benzène à partir d'essence de pyrolyse ⁽¹⁾	Benzène à partir HDA sur des coupes de TX ⁽²⁾	Usine de reformat ⁽³⁾
NO _x	0 ⁽⁴⁾ - 0,056	<0,1	<0,06 - 0,123
SO ₂	0 ⁽⁴⁾ - 0,5	normalement, négligeable	0,146
Particules	0,0025		0,008

1. Sur la base d'une unité de référence avec étapes de fractionnement, hydrogénation et extraction (extraction liquide-liquide ou distillation extractive), mais excluant le traitement du TX et des fractions plus lourdes (coupe C₇ +).

2. Sur la base d'une unité de référence avec hydrodésalkylation de fractions TX, élimination ultérieure de produits légers et lourds et récupération de benzène pur.

3. Sur la base d'une usine de référence alimentée en reformat de fraction riche en aromatiques et production de benzène pur, de toluène pur (ou dismutation de toluène), de para-xylène pur et d'ortho-xylène pur (ou isomérisation de ortho-xylène), mais excluant le platformage de naphta.

4. Peut être égal à zéro du fait que certaines unités n'ont pas de fours de chauffage.

Tableau 8.8 : Émissions de combustion dans l'air résultant de la production d'hydrocarbures aromatiques (en kg/t de charge d'alimentation)
[CEPIC, 2000 n°113] [Federchimica, 2000 n°122]

Composés organiques volatiles (COV) : Normalement, il n'existe pas de sources d'émission continue de COV dans les usines d'hydrocarbure aromatiques, bien que certains établissements puissent utiliser des systèmes à vide présentant une émission d'air continue. La plupart des émissions COV résultent normalement de fuites (au niveau des vannes, des brides et des joints de pompe par exemple) et d'opérations non routinières (maintenance, inspection). Cependant, en raison des températures et pressions plus basses, les émissions de fuite de certaines procédures associées aux hydrocarbures aromatiques sont considérablement moindres que dans d'autres procédés COGV dans lesquels les températures et les pressions employées sont plus élevées. La quantification des fuites dépend de la méthode de calcul, mais les experts du CEFIC considèrent qu'une émission de 50 t/an d'hydrocarbures (benzène compris) est un ordre de grandeur plausible pour des émissions non routinières provenant d'une installation typique de production d'aromatiques. Les COV peuvent provenir de petites fuites dans l'unité de refroidissement parce que de l'éthylène, du propylène et/ou du propane peuvent être utilisés comme liquides de refroidissement dans l'unité de cristallisation de para-xylène.

Les COV peuvent aussi provenir de pertes d'aération du réservoir de stockage et du déplacement des réservoirs pour matières brutes, produits intermédiaires et produits finaux. Les COV peuvent être des hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène), des composés aliphatiques saturés (C_1 - C_4) ou d'autres composés aliphatiques (C_2 - C_{10}) [EIPPCB, 2000 n°102].

Le Tableau 8.9 présente les données relatives aux performances de deux établissements aux Pays-Bas.

Usine	Source d'émission	Type d'émission	Polluant	Facteur d'émission (kg / tonne de produit BTX)
Procédé néerlandais A (BTX à partir de mélange d'aromatiques)	Émission de torchage / gaz de combustion / moteurs à gaz	Ponctuelle	SO ₂ NO _x	0,53 0,86 ⁽¹⁾
	Réservoirs	Ponctuelle	COV	0,05 ⁽²⁾
	Diverses	Fuite	COV Méthane	0,15 ⁽³⁾ 0,09
Procédé néerlandais B (benzène à partir d'essence de pyrolyse)	Désulfuration	Source ponctuelle	SO ₂	0
	Fours	Combustion	NO _x CO COV	0,013 0 0,0008
	Procédé	Source ponctuelle	COV	0
		Fuite	Benzène	0,010
			Toluène	0,004
			Pentanes	0,004
			C ₁ -C ₄ avec saturation de COV	0,0005
			C ₂ -C ₁₀ avec composé aliphatique de COV	0,0018
			Total des aromatiques	0,017
			Total COV	0,030
1. Environ 90 % du NO _x provient des moteurs à gaz et d'autres parties (non définies) de la colonne de brûlage. Aucune de ces sources n'est incluse dans les données CEFIC, ce qui peut expliquer certaines différences. 2. La composition est de 6 % de benzène et 40 % de toluène. 3. La composition est de 10 % de benzène et 7 % de toluène.				

Tableau 8.9 : Émissions dans l'air
[Infomill, 2000 n°83]

8.3.4 Émissions dans l'eau

De l'eau peut être utilisée dans le procédé pour récupérer de petites quantités de solvant restant dans les courants de raffinat et le gaz de désorption est utilisé dans les colonnes de désorption pour séparer les hydrocarbures aromatiques lourds du solvant. L'eau de procédé dans les usines d'hydrocarbures aromatiques est généralement utilisée en circuit fermé. Un apport en eau, sous forme de vapeur ou d'eau, est parfois requis pour compenser les pertes des courants de raffinat et de produit.

Dans les procédés aromatiques, le courant d'eau usée continu est généralement réduit ou absent, mais la quantité exacte est fonction de la configuration de l'installation. Les principales sources d'eau usée sont

les eaux de procédé récupérées des condensats des pompes à vide à jet de vapeur et les accumulateurs aériens de certaines tours de distillation (en raison du contenu en eau de la matière brute d'alimentation ou de l'eau ajoutée pour améliorer l'efficacité de l'extraction). Ces courants contiennent de petites quantités d'hydrocarbures dissoutes et sont généralement drainées vers une installation centrale de traitement. Les eaux usées contenant du sulfure et du DCO peuvent aussi provenir des épurateurs caustiques. Les seuls autres produits proviennent de déversements non intentionnels, de la purge d'eau de refroidissement, d'eaux de pluie, de l'eau de lavage des équipements pouvant contenir des solvants et hydrocarbures aromatiques d'extraction. L'eau générée par le drainage des réservoirs et les refoulements de procédés peut contenir des hydrocarbures aromatiques. L'eau usée contenant des hydrocarbures peut être recueillie séparément, décantée et distillée à la vapeur avant traitement biologique. Le CEFIC observe que les effluents contiennent généralement 1 ppm de benzène après le traitement grâce à de telles méthodes [CEFIC, 2000 n°113].

Le Tableau 8.10 présente les données relatives aux performances de deux établissements aux Pays-Bas. Dans le procédé A, on estime qu'une station centrale de traitement des eaux usées réduit le niveau de benzène d'environ 99,8 %. Dans le processus B, la station centrale de traitement des eaux usées réduit les hydrocarbures aromatiques d'une quantité > 99 % (à 0,2 µg/l) et le DCO de 60 % (à 20 mg/l).

Procédé A : BTX issu du mélange aromatique				
Source	Destination	Polluant	Facteur d'émission (kg / tonne de produit)	Débit des eaux usées (m³/t de produit)
Les eaux usées des drains de procédé : zones polluées et non polluées	Station centrale de traitement des eaux usées (externe)	Benzène	0,003	0,5
		Toluène	0,001	
		DCO	0,087	
		N-Kjeldahl	0,0009	
Procédé B : Benzène à partir de essence de pyrolyse				
Source	Destination	Polluant	Facteur d'émission (kg / tonne de produit)	Concentration (kg/m³)
Épurateur caustique	Oxydant caustique utilisé, puis vers station d'épuration	Sulfure DCO	0,075 non connu	0,8

Tableau 8.10 : Émissions dans l'eau de deux procédés de production d'hydrocarbures néerlandais
[InfoMil, 2000 n°83]

8.3.5 Déchets

Les divers types de déchets solides sont normalement traités et éliminés par des parties indépendantes hors des complexes d'hydrocarbures aromatiques. Il n'existe pas de production de déchets dangereux hors du fonctionnement normal et virtuellement toutes les charges d'alimentation sont récupérées dans des produits d'une certaine valeur ou sous forme de gaz combustible. Les principales catégories de déchets solides sont :

- * **Catalyseurs** – de l'hydrogénation en phase liquide ou gazeuse des oléfines et diènes et du soufre. La durée de vie typique est de 2 à 5 ans. Les catalyseurs usés sont normalement traités par récupération, souvent par le fournisseur du catalyseur lui-même, pour séparer le métal recyclable à partir d'un support inerte normalement éliminé par enfouissement. Les catalyseurs utilisés dans la dismutation du toluène ou l'isomérisation du xylène peuvent avoir des durées de vie allant jusqu'à 10 ans.
- * **Argile** – issue de l'élimination des oléfines et ayant normalement une durée de vie de 6 mois à 2 ans. L'argile est normalement éliminée par enfouissement ou incinération.
- * **Adsorbants** – issus des séparations des xylènes et consistent normalement en tamis d'alumine ou moléculaire qui peuvent avoir une durée de vie pouvant descendre à 3 - 4 ans, mais s'élevant plus généralement à plus de 10 ans. Les adsorbants sont normalement éliminés par enfouissement.
- * **Boue / matériel de polymérisation solide** – récupéré à partir des équipements de procédé pendant les activités de maintenance. Ce matériel est normalement incinéré hors site, mais il peut également être utilisé comme source de combustible sur place. La régénération de solvant est normalement utilisée dans

de nombreux complexes aromatiques pour éliminer un courant plus concentré de boue à partir du procédé. Cela réduit les pertes de solvant dans l'environnement.

* **Matériaux huileux contaminés et boues huileuses** (de solvants, traitement biologique et filtrage d'eau) sont incinérés sous des conditions soigneusement contrôlées, avec récupération associée de chaleur.

Le Tableau 8.11 présente les données relatives aux productions de déchets de deux établissements aux Pays-Bas.

	Source	Destination	Facteur d'émission (kg / tonne de produit)
Procédé A (BTX à partir de mélange d'aromatiques)	Catalyseurs	Recyclage par fournisseur	0,05
	Argile des épurateurs d'argile	Réutilisation après régénération	0,03
	Matériel desséchant	Réutilisation après régénération	0,01
	Billes inertes	Réutilisation après régénération	0,02
	Charbon actif	Incinération	0,01
	Toile filtrante, etc.	Incinération	0,01
		Total	0,14
Procédé B : (benzène à partir d'essence de pyrolyse)	Catalyseur de réacteur	Fournisseur	0,037

Tableau 8.11 : Émissions de déchets de deux procédés de production d'hydrocarbures néerlandais
[InfoMil, 2000 n°83]

La génération de déchets solides issue de la production de benzène par pétrole brut est estimée à 15,6 kg/t de produit de benzène [Austria UBA, 2000 n°129].

8.4 Techniques de prise en compte dans la détermination des meilleures techniques existantes (MTE)

8.4.1 Émissions dans l'air

8.4.1.1 Émissions de combustion

Tous les établissements de récupération et de production d'hydrocarbures aromatiques utilisent l'énergie pour séparer ou transformer les charges d'alimentation dans les produits désirés. L'énergie requise est normalement obtenue par combustion de gaz (gaz naturel ou combustible) ou gasoil provenant des complexes de raffinage ou pétrochimiques, ce qui produit des émissions, principalement de CO₂, SO₂, NO_x, CO et particules.

* Les émissions de CO₂ sont principalement associées à l'utilisation d'énergie. Les coûts énergétiques sont un élément significatif des coûts de production et les pratiques standard dans les raffineries et complexes pétrochimiques consistent donc à minimiser la consommation d'énergie.

* Les émissions de SO₂ sont directement liées au contenu en soufre du mazout ou du gasoil. Les émissions peuvent être suivies et contrôlées directement ou par mesure indirecte de la teneur en soufre du combustible.

* Les émissions de NO_x sont fonction du type de mazout, de la composition de ce dernier, des températures de service et de la conception des équipements. Les émissions de NO_x peuvent être réduites par révision des équipements tels que les brûleurs à faible dégagement de NO_x.

* Les émissions de CO sont relativement réduites et proviennent principalement des procédés de combustion à contrôle médiocre. Le contenu d'oxygène en excès est fréquemment contrôlé pour assurer le bon fonctionnement des réchauffeurs à combustible.

* Les particules sont fonction de la qualité du combustible, du fonctionnement des équipements et du modèle du brûleur.

8.4.1.2 Émissions de COV à partir de sources ponctuelles

Les émissions de COV de source ponctuelle peuvent se dégager des soupapes de décharge ou de sécurité, des points d'échantillonnage, des points d'évacuation dans l'atmosphère et des événements d'aération sur les réservoirs ou cuvettes de stockage. En sus des techniques générales, on peut utiliser ce qui suit pour réduire ou éliminer les émissions :

- * les soupapes de décharge et bouches d'aérations des cuvettes de procédé servant à dépressuriser et rincer les équipements en cas d'urgence et avant ou après l'entretien et elles sont normalement dirigées vers un système de torchage ou un système de récupération de gaz et vapeurs.
- * les systèmes clos de drainage sont utilisés pour réduire les émissions d'hydrocarbures aromatiques dans l'air, en particulier pour des systèmes avec > 1 % de poids en benzène ou une teneur totale en aromatiques d'un poids > 25 %.
- * le total des émissions d'hydrocarbures est rarement suivi de façon continue avec des analyseurs en ligne du fait de l'absence de systèmes continus de ventilation de procédé.

Conservation. Les charges d'alimentation (essence de pyrolyse et reformat) sont généralement fournies à partir d'opérations en amont par le biais de pipelines directement raccordées aux installations de production ou de stockage intermédiaire. Dans de nombreux cas, le volume du stockage intermédiaire est minimisé afin de limiter les émissions et la manipulation de gros volumes de charge d'alimentation. Les réservoirs peuvent également fonctionner en mode "jauge libre" (même taux d'importation et d'exportation) afin de limiter les fluctuations de volumes de stockage. Les produits aromatiques sont normalement conservés à pression atmosphérique dans des réservoirs exposés à température ambiante. L'azote est parfois utilisé pour couverture inerte. Les réservoirs à toit flottant interne peuvent servir à minimiser les émissions.

Chargement et déchargement. L'émission d'hydrocarbures aromatiques pendant les opérations de chargement/déchargement sur des barges, wagons ou camions-citernes peut provenir de raccords entre conduites en l'absence d'évacuation avant découplage. Les provisions sont normalement installées afin de permettre la purge des raccords et connexions aux systèmes de récupération ou de torchage des aromatiques. Certains établissements pour l'expédition d'hydrocarbures aromatiques par camions, autorails ou bateaux sont équipés de systèmes de retour de vapeur pour récupérer tous les hydrocarbures aromatiques des émissions gazeuses en cours de chargement. Les systèmes de récupération de vapeur à grande efficacité (utilisant une combinaison de procédés physiques tels que l'adsorption, l'absorption et la condensation) sont capables de réduire les émissions de benzène à moins de 5 mg/Nm³ (comme moyenne journalière pendant le fonctionnement de l'usine en régime continu) [EC DGXI, 1990 n°16].

Les techniques adoptées dans deux usines néerlandaises d'hydrocarbures aromatiques incluent [InfoMil, 2000 n°83] :

- * les gaz de combustion contenant du soufre sont traités dans la raffinerie voisine par lavage avec des solutions d'amine
- * fours avec brûleurs à faible émission en NO_x
- * le contrôle optimal des procédés de brûlage et l'utilisation des gaz de combustion de la raffinerie et du gaz naturel entraînent une formation très faible de suies
- * la charge de torchage est maintenue à un minimum et un système de récupération des gaz de torchage est prévu (bien qu'il faille prendre garde à éviter la cristallisation des aromatiques dans le système)
- * Les réservoirs de stockage ont des joints doubles (réservoirs à toits flottants) et des flotteurs internes (réservoirs à toit fixe contenant des produits légers) pour limiter les émissions atmosphériques.

8.4.1.3 Fuites d'émissions de COV

Les fuites peuvent être minimisées en utilisant le modèle d'équipement, les outils de mesure et évaluation des pertes par fuite et les techniques de suivi et de maintenance des équipements décrits au point 5.3.1.3. De plus, si des liquides ont une teneur en benzène d'un poids de plus de 1 % ou une teneur en aromatiques d'un poids de plus de 25 %, les pompes et compresseurs sont dotés de doubles joints mécaniques, d'un liquide d'étanchéité compatible ou de technologies renforcées d'étanchéité mécaniques (comme un joint simple avec purge de gaz pour assurer des taux moindres de fuite).

Les techniques spécifiques adoptées par les usines d'hydrocarbures néerlandais sont celles des doubles joints d'étanchéité sur les pompes (le cas échéant), le remplacement des brides/appareillages/vannes susceptibles de présenter des fuites et des joints améliorés sur les compresseurs [InfoMil, 2000 n°83].

En raison du faible niveau des émissions de COV, la surveillance suivie est réduite dans les usines d'hydrocarbures aromatiques. Des détecteurs de gaz à action continue peuvent être utilisés pour relever la présence d'hydrocarbures dans l'atmosphère (et prévenir toute situation dangereuse grave), mais ces appareils n'ont aucun rôle dans la quantification des émissions. Ces capteurs sont normalement calibrés pour déclencher une alarme à un seuil de 20 % de la limite inférieure d'explosion de benzène.

8.4.2 Émissions dans l'eau

De l'eau est présente dans l'hydrotraitement du essence de pyrolyse et la récupération du benzène et autres aromatiques. Normalement, l'eau qui est utilisée dans les unités de procédé est contrôlée en circuit fermé. Toute l'**eau de procédé** produite est traitée avant de quitter le site de production. Un traitement biologique secondaire et tertiaire suit généralement le traitement local ou la récupération dans les séparateurs. Les matériaux hydrocarbures récupérés dans ces procédés sont normalement recyclés dans le circuit de carburant ou, selon la complexité de la configuration, récupérés dans des procédés adjacents.

Les **eaux de pluies** recueillies sur place sont normalement traitées dans la station de traitement des eaux usées. Certaines installations peuvent également être prévues pour retenir les eaux en cas de fortes précipitations et les eaux de lutte contre les incendies afin d'en permettre l'analyse avant leur évacuation.

Les circuits d'**eau de refroidissement** sont susceptibles de se contaminer et ils sont donc normalement conçus sous forme de circuits fermés. Des mesures de prévention telles que la prévention des fuites dans les échangeurs thermiques sont normalement prévues dans le cadre d'une conception et d'une surveillance appropriée du système de qualité des eaux.

L'inspection et la réparation des systèmes de récupération des effluents sont facilités par l'emplacement des conduites et des pompes au-dessus du sol et/ou en plaçant les tuyauteries dans des conduites accessibles. Ces techniques sont communément adoptées dans les nouvelles usines, mais leur rattrapage n'est pas toujours faisable sur les sites existants.

Dans certains systèmes, les eaux usées à forte teneur en hydrocarbures aromatiques sont traitées dans un système de prélèvement des eaux huileuses. Ce système permet la séparation entre l'eau et les hydrocarbures. La phase hydrocarbure est ensuite récupérée et retraitée dans des unités de traitement intensif des hydrocarbures du type unité de cokéfaction. La phase d'eau est dirigée vers une station de traitement des eaux usées.

Selon la configuration de l'usine et le courant d'eau de procédé généré, une installation distincte peut être mise en service pour ne traiter que les courants à forte teneur en benzène et autres composés aromatiques. Ce type de procédé concentre le benzène et les hydrocarbures aromatiques pour récupération et traitement ultérieurs soit sur place, soit hors site. Les eaux récupérées sont ensuite acheminées vers une station centrale d'épuration ou réinjectées dans le procédé de raffinage.

Les eaux usées provenant des réservoirs de stockage sont traitées dans des stations d'épurations ordinaires. Les circuits de drainage pour réservoirs sont conçus de sorte à prévenir les fuites et à faciliter l'inspection et la réparation. Les eaux drainées des réservoirs de stockage peuvent être traitées soit par des installations locales d'épuration telles qu'un réservoir API par exemple, avant d'être dirigées vers une station d'épuration biologique.

Le suivi et le contrôle des émissions dans l'eau sont principalement assurés par prélèvements. L'examen d'échantillons dans des installations spécialisées requiert que des échantillons représentatifs soient prélevés. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour mesurer la teneur en pétrole et en hydrocarbures aromatiques (y compris l'identification spécifique des espèces telles que le benzène) dans l'eau.

Les techniques adoptées dans deux usines néerlandaises d'hydrocarbures aromatiques incluent [InfoMil, 2000 n°83] :

* des installations placées sur un sol en ciment avec déversements orientés vers une station centrale d'épuration

- * une station centrale d'épuration avec séparation API, séparation à l'air par dissolution et traitement biologique
- * filtres au charbon dans l'usine d'hydrocarbures aromatiques pour limiter la charge maximale sur l'unité de traitement ("écrêtement des pointes")
- * recyclage des flux d'eaux usées vers l'usine d'hydrocarbures aromatiques ou la raffinerie
- * élimination du système d'évacuation de l'eau de refroidissement dans les eaux usées
- * traitement des eaux usées du dispositif de lavage caustique dans l'oxydant caustique usé et évacuation dans la station d'épuration
- * prélèvements d'échantillons de flux d'effluent deux fois par jour et analyseur en ligne détectant le BTX

8.4.3 Déchets solides

Les principales techniques utilisées pour réduire ou minimiser les déchets solides sont [CEFIC, 2000 n°112] :

- * réduction à la source
- * recyclage des déchets huileux
- * recyclage des déchets non huileux
- * une bonne gestion (procédures d'inspection par exemple) permettra de contrôler l'absence de fuites dans les sols ou dans les eaux souterraines.

8.4.4 Techniques spécifiques

En sus des techniques décrites plus haut, certains procédés de traitement des hydrocarbures aromatiques recourent aux techniques spéciales présentées plus avant.

8.4.4.1 Usines d'essence de pyrolyse

8.4.4.1.1 Dispositifs d'hydrotraitement de l'essence

Émissions dans l'air : Les pressions normales de service doivent permettre une alimentation du gaz combustible produit dans le procédé directement dans le circuit de gaz de combustion. Lorsqu'il faut dépressuriser ou fermer les réacteurs d'hydrogénation (régénération périodique du catalyseur par exemple), les émissions de torchage peuvent être minimisées en dépressurisant tout d'abord le réacteur sur le circuit du gaz de combustion, puis en abaissant la pression jusqu'au niveau de la pression atmosphérique par évacuation vers la cheminée de brûlage. Un système de compression de ventilation est parfois utilisé pour récupérer pleinement tout ou partie des hydrocarbures évacués vers le circuit de la colonne de brûlage.

Dans les unités dans lesquelles du mazout est utilisé comme source de combustion dans les fours de régénération, les brûleurs peuvent être conçus selon un modèle à faible niveau de NO_x. L'utilisation d'analyseurs continus d'oxygène des gaz d'échappement pour contribuer à optimiser les conditions de combustion n'est pas toujours justifiée pour des charges intermittentes telles que la régénération, mais il s'agit d'une pratique recommandable pour contrôler les conditions par échantillonnages occasionnelles des gaz d'échappement.

En raison de l'impact important associé à l'exposition à des flux contenant du benzène, tout échantillonnage d'hydrocarbures de routine doit être exécuté au moyen d'échantillonneurs en circuit fermé. Des bouteilles d'échantillonnage sont installées dans les canalisations de sorte à permettre de ramener le courant d'hydrocarbure dans le courant de procédé avant isolement de la bouteille. L'utilisation de raccords à branchement rapide pour raccorder la bouteille réduit les dégagements d'hydrocarbures.

Émissions dans l'eau : Les émissions d'hydrocarbures dans l'eau à partir de l'unité d'hydrotraitement de gasoil sont réduites au minimum en utilisant des systèmes de contrôle de niveau d'interface sur les canalisations d'hydrocarbures là où l'eau est continuellement retirée du procédé. Pour les drainages ponctuels et manuels d'eau du procédé, on utilise également des indicateurs de niveau d'interface pour s'assurer que l'interface hydrocarbure/eau est toujours maintenue à l'intérieur de la cuve. Le contrôle du niveau d'interface doit toujours être accompagné par un système d'alarme de bas niveau avec déclencheur.

Déchets solides : Le catalyseur d'hydrogénation utilisé est périodiquement retiré des réacteurs et, normalement, il est renvoyé à son fabricant pour récupération du métal précieux contenu dans le produit en question (nickel ou palladium normalement). Des motifs économiques et des avantages écologiques existent donc. Le support inerte du catalyseur est traité par enfouissement.

8.4.4.1.2 Fraction de cœur du benzène/hydrogénation de second degré/unités d'extraction de benzène

Émissions dans l'air : Les réacteurs d'hydrogénation de second degré demandent une régénération périodique pour restaurer l'activité du catalyseur. Il est recommandé d'acheminer les gaz évacués de régénération vers la chambre de combustion du four de régénération avant émission dans l'atmosphère.

Comme dans l'unité d'hydrotraitement de gasoil, l'usine peut être équipée d'un système clos d'assainissement pour recueillir les produits de récupération des hydrocarbures (pour retraitement) et des circuits fermés d'échantillonnage peuvent servir pour les échantillonnages de routine des hydrocarbures. Toutes les pompes avec un stock de benzène peuvent être équipées de doubles joints mécaniques ou sans joints pour réduire les fuites. Les fractions légères du procédé d'hydrogénation de second degré peuvent être envoyées vers les gaz de combustion plutôt que vers la colonne de brûlage.

Bien que la sécurité optimale contre tout risque de surpression dans l'unité soit les soupapes de décharge (avec, normalement, évacuation vers un système de torchage), la pratique communément acceptée est d'installer des systèmes de « perte de chaleur » à haute fiabilité dans les usines de benzène. Ces systèmes enclenchent le dispositif d'entrée de chaleur dans les colonnes de distillation au cas où la pression augmente dans les équipements. Cela réduit les émissions du torchage.

Émissions dans l'eau : Dans les unités d'extraction fonctionnant en dessous de la pression atmosphérique, les conditions sont normalement assurées par des pompes à vide. Les pompes à vide avec joint utilisent un solvant d'extraction comme liquide de scellement pour récupérer le benzène du gaz évacué et, par là, pour réduire les émissions dans l'atmosphère et dans l'eau. Les gaz inertes sont relâchés dans l'atmosphère (par l'intermédiaire d'un joint hydraulique) ou brûlés à la torche. Pendant le démarrage et l'arrêt, les drains intermédiaires de produit et d'équipement peuvent être recyclés pour alimenter les stocks destinés au retraitement ultérieur.

Déchets solides : Tout comme pour l'unité d'hydrotraitement de gasoil, le catalyseur utilisé de l'étape d'hydrogénation de second degré peut être renvoyé au fournisseur pour récupération du métal actif avant que le support du catalyseur ne soit envoyé pour élimination par enfouissement. La régénération périodique du solvant d'extraction produit une boue qui est recueillie et envoyée dans une entreprise spécialisée pour incinération.

8.4.4.2 Hydrodésalkylation du toluène (HDA)

La technologie HDA consiste en l'hydrotraitement en phase gazeuse de coupes de TX exécuté dans des conditions thermiques (plus de 750 °C) et de pression (plus de 60 bar) exigeantes, avec ou sans catalyseur et dans lesquelles les aromatiques C_7 et/ou C_8 sont convertis en benzène ou en méthane. Ces conditions requièrent des technologies de très haute qualité afin de prévenir toute fuite ou autre risque majeur, ce qui présente de même des avantages en termes de protection de l'environnement. Ce double avantage s'applique également aux autres procédés de conversion utilisés dans les unités aromatiques, comme la dismutation du toluène ou l'isomérisation du méta-xylène qui sont également réalisés dans des conditions très sévères.

Émissions dans l'air : Hors les gaz évacués, il n'existe aucune source ponctuelle d'émission continue dans l'air dans le procédé HDA du fait que toutes les ventilations de procédé sont dirigées vers les canalisations des gaz de combustion. Ce gaz de combustion est exporté dans la plupart des cas, ou réutilisé dans certains cas, dans les fours de procédé HDA. Si requis pour des facteurs d'équilibre et d'économie d'hydrogène, les évacuations de réaction (essentiellement, un mélange de méthane et d'hydrogène) peuvent être séparées en un gaz riche en hydrogène (qui est recyclé dans la réaction) et en un gaz riche en méthane (qui rejoint le circuit de gaz de combustion ou est dirigé vers la production d'hydrogène). La séparation peut être accomplie par diverses techniques (par adsorption modulée en pression par exemple) et le choix de la technique dépend des conditions et des facteurs économiques liés au fonctionnement de l'installation en particulier.

Les unités HDA utilisent normalement des systèmes partagés de torchage dans lesquels les évacuations d'urgence (vanne de décharge/sécurité par exemple) sont raccordées. Parallèlement aux mesures générales visant à réduire les quantités brûlées en torchage et à améliorer la qualité de combustion, la quantité de matériel envoyée dans les torchères est réduite grâce à des programmes d'entretien et de fiabilité évitant les cassures de compression et les déclenchements intempestifs.

Les émissions de gaz évacués sont réduites grâce à des techniques telles que la récupération de chaleur et la réduction de l'air en excès est assurée par un suivi et un contrôle appropriés de la combustion. Les émissions de SO₂ ne posent normalement pas de problème, sauf dans certains cas (teneur élevée en sulfure d'hydrogène dans le gaz combustible ou utilisation de combustibles liquides). Les émissions de NO_x provenant des fours peuvent être réduites au moyen de brûleurs à faible émission de NO_x. La pratique exemplaire consiste à utiliser de grandes quantités de gaz combustible en excès, bien que cette capacité soit normalement spécifique au site.

Émissions dans l'eau : La réaction HDA ne génère pas d'eau (ou des traces seulement), et aucune quantité d'eau n'est retirée en continu de l'unité. Les plus grosses sources d'eau proviennent des opérations d'entretien ou de remises en état (nettoyage, déversements, rinçages) et des eaux de pluie.

Déchets solides : En cas de HDA catalytique, le seul déchet solide est le catalyseur utilisé (normalement, acide chromique sur alumine). Ce type de déchet est normalement éliminé par enfouissement, normalement après récupération du chrome.

Énergie : Le procédé HDA produit de grosses quantités de gaz riche en méthane pouvant être réutilisé.

8.4.4.3 Usines de reformat

Les usines de reformat sont les unités les plus complexes pour la production des hydrocarbures aromatiques. Selon la conception de l'unité, plusieurs options existent pour produire diverses combinaisons de produits finaux, par exemple benzène plus para-xylène ou toluène et/ou ortho-xylène. Les seules techniques spécifiques utilisées sur ces unités sont :

Traitement à l'argile : Ce traitement élimine les substances oléfiniques et dioléfiniques qui pourraient générer des polymères susceptibles de boucher l'équipement ou d'encrasser les catalyseurs. La consommation d'argile usée dépend largement de l'indice de brome de l'alimentation. Un reformat typique a un indice de brome de 100, ce qui entraîne une consommation d'argile de 1 tonne pour 10 000 Mt de charge d'alimentation. L'argile peut être nettoyée à la vapeur pour éliminer les éléments aromatiques (pour être ensuite enfouie) ou soumise à d'autres opérations d'élimination de matières organiques dans un incinérateur de déchets (pour permettre leur réutilisation dans des applications telles que la construction de routes [InfoMil, 2000 n°83]).

Séparation du ortho-xylène : De l'ortho-xylène pur ainsi qu'une fraction de méta + para-xylène sont normalement séparés des flux mixtes de xylène par distillation conventionnelle. Les techniques standard sont applicables pour optimiser les conditions de service de sorte à économiser de l'énergie et maximaliser la récupération des produits.

Séparation du para-xylène : Deux procédés majeurs sont utilisés à l'échelle industrielle soit par cristallisation, soit par adsorption sélective. Les deux opérations ont des applications, bien que les unités les plus récentes tendent à utiliser l'adsorption. Dans la procédure de cristallisation, les émissions d'air sont essentiellement associées aux émissions fugitives et aux fuites éventuelles des supports de refroidissement (éthylène, propylène, dioxyde de carbone). Dans le procédé d'adsorption, certains adsorbants usés peuvent être éliminés par incinération. Aucun des procédés ne produit d'eaux usées.

8.4.4.4 Usines de cyclohexane

Pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane, on emploie les deux types de procédés en phase gazeuse et en phase liquide. Le procédé en phase gazeuse utilise un catalyseur en métal noble à lit coulé de platine ou de nickel qui ne requiert que de rares remplacements. Le procédé en phase liquide utilise soit un catalyseur au nickel Raney, soit un catalyseur au nickel soluble, et génère un petit flux de déchets catalytiques (quelques tonnes par an) qui est normalement traité par une société indépendante pour récupérer le métal noble. Du fait que l'hydrogénation de benzène est extrêmement exothermique, une

technique plus spécifique pour ces procédés consiste en la récupération maximale des dégagements de chaleur de réaction (génération de vapeur aux fins de réchauffement par exemple).

Le courant gazeux de la réaction est récupéré dans un circuit de gaz de combustion, éventuellement brûlé en colonne de brûlage, ne donnant aucune émission dans l'air. Le procédé est exécuté sans eau et sans effluents autre que les eaux de déversement et de rinçage pour la préparation d'entretien. Ces eaux sont dirigées vers une station centrale de traitement des eaux usées.

8.5 Meilleures techniques disponibles

Comme expliqué au Chapitre 6, les meilleures techniques disponibles (MTD) pour un procédé COGV sont établies en prenant en compte les trois niveaux de MTD dans l'ordre de priorité suivant : MTD procédé illustratif (le cas échéant) ; MTD générale COGV ; enfin, toute MTD horizontale pertinente. Les techniques suivantes sont des MTD pour les procédés illustratifs pour la production d'hydrocarbures aromatiques.

8.5.1 Sélection du procédé

Il n'est pas possible d'identifier une MTD générale du fait que le choix du procédé dépend du choix des matières premières disponibles et des produits désirés.

8.5.2 Émissions dans l'air

Les unités de production d'aromatiques impliquent une consommation relativement intensive d'énergie et, bien que la consommation d'énergie soit très coûteuse, la tendance actuelle est d'optimiser l'intégration de l'énergie dans les nouvelles installations. L'intégration en matière d'énergie s'applique tant aux usines d'hydrocarbures aromatiques qu'aux unités voisines, ainsi qu'à une production efficace de l'énergie et des fonctionnalités ceux-ci devant faire partie intégrante de ce programme d'intégration. Cela est habituellement accepté comme une MTD du fait qu'on est ici à la source d'un des aspects de la pollution de l'air, à savoir les émissions de combustion.

Normalement, la seule source directe d'émissions de combustion dans le traitement des hydrocarbures aromatiques provient de l'utilisation de réchauffeurs à combustible. Pour les nouveaux fours, une MTD consiste à utiliser des brûleurs à émissions ultra faibles de NO_x (ULNB) ou, pour les fours plus gros, un système catalytique de réduction sélective catalytique (De- NO_x). Pour les fours existants, le choix de la MTD dépendra de la faisabilité d'installation des systèmes ULNB ou SCR en fonction de la conception de l'usine, de sa taille et de l'agencement de l'unité.

Le but de la MTD est de minimiser les émissions COV à la source et, en raison des propriétés toxiques du benzène, des contrôles particulièrement sévères sont requis. Une MTD consiste en une sélection ou combinaison appropriée des techniques suivantes :

- * diriger les évacuations normales du procédé et les décharges de la soupape de sécurité vers les circuits de récupération de gaz ou, si cela n'est pas possible, vers le circuit de la torche.
- * prévoir des systèmes d'échantillonnage à circuit fermé pour protéger l'opérateur et minimiser les émissions lors de la phase de purge, avant la prise des échantillons. Les meilleurs systèmes à circuit fermé ramènent la boucle d'échantillonnage dans le procédé.
- * utiliser des systèmes de régulation à coupure de chauffe qui interrompent l'apport de chaleur, permettant ainsi la mise à l'arrêt rapide et sécurisée de l'unité et donc la réduction des décharges à l'atmosphère en cas de perturbation de marche
- * utiliser des systèmes en circuit fermé pour drainer et ventiler les équipements contenant des hydrocarbures préalablement aux interventions de maintenance, en particulier s'ils contiennent un poids > 1 % de benzène ou > 25 % d'hydrocarbures aromatiques. Théoriquement, une canalisation permanente minimise le risque d'exposition pendant une rupture de confinement.
- * Pour les circuits où le flux de procédé contient un poids > 1 % de benzène ou > 25 % d'hydrocarbures aromatiques, la MTD consiste à utiliser des pompes à rotor noyé ou, si cela n'est pas possible, des joints simples à balayage de gaz, ou des joints mécaniques à garniture doubles ou des pompes à entraînement magnétique.
- * Lorsque des émissions fugitives représentent un problème non négligeable (pour des raisons d'exposition sur le lieu de travail par exemple), la MTD pour les fuites sur les vannes manuelles ou les vannes de réglage à tige extérieure consiste à prévoir un soufflet ou un presse étoupe ou à utiliser des matériaux de garniture à haut pouvoir hermétique (fibre de carbone par exemple).

* Utiliser des compresseurs à doubles garniture mécanique ou à étanchéité par un liquide compatible avec le procédé ou à joint à gaz ou des compresseurs sans joint dynamique.

Une MTD pour brûler les gaz relargués par l'hydrogénation consiste à les renvoyer dans un four doté d'une récupération de chaleur. En cas de besoin ou si un marché existe pour de l'hydrogène pur, l'hydrogène doit être séparé des gaz de désalkylation : le méthane est alors utilisé comme combustible.

Une MTD pour le stockage en vrac des hydrocarbures aromatique consiste [EC DGXI, 1990 n°16] :

- utiliser des réservoirs à toit flottant à double joint (sauf pour les aromatiques dangereux tels que le benzène) ou des réservoirs à toit fixe comprenant un toit flottant interne équipé de joints à haute étanchéité ;
- utiliser des réservoirs à toit fixe sur lequel les espaces de vapeurs sont interconnectés et ramenés sur un seul point de purge avec une récupération/absorption des vapeurs.

Une MTD pour le chargement ou le déchargement des hydrocarbures aromatiques (ou flux riches en aromatiques) des camions-citernes, des wagons-citernes, des bateaux ou des barges consiste à utiliser des systèmes fermés de purges (englobant le véhicule lui-même) et, dans la mesure du possible, effectuer le chargement par le bas (en source).. Une MTD consiste à envoyer les vapeurs produites vers une unité de récupération de vapeurs, un brûleur ou une torche..

Mis en forme : Français (France)

8.5.3 Émissions dans l'eau

La production d'hydrocarbures aromatiques génère normalement peu d'émissions d'eaux usées. La MTD consiste à minimiser la génération d'eaux résiduelles et à maximiser la réutilisation de celles-ci.

Lorsque de fortes concentrations en hydrocarbures persistent après application complète des techniques de prévention et de minimisation, alors la MTD consiste à récupérer les hydrocarbures par recours, par exemple, à la distillation à la vapeur (stripping à la vapeur). Une MTD pour les hydrocarbures récupérés consiste à les recycler soit comme combustible, soit vers d'autres systèmes de valorisation (dans les procédés par exemple). Une MTD pour la phase aqueuse est de prévoir après déhuilage un traitement biologique.

8.5.4 Déchets

Une MTD pour les catalyseurs usés consiste à récupérer et réutiliser les métaux précieux des catalyseurs usés et mettre en décharge les substrats résiduels.

Une MTD pour les boues huileuses est l'incinération, dans des conditions soigneusement contrôlées, avec récupération de la chaleur associée.

L'enfouissement et l'incinération sont toutes deux des méthodes MTD d'élimination pour les adsorbants argileux usés. Les adsorbants d'argile pourraient demander un traitement préalable pour réduire les composés organiques avant élimination par enfouissement.

8.6 Techniques émergentes

L'exercice d'échange d'informations n'a identifié aucune technique émergente pour ce procédé exemplaire.

9 PROCESSUS D'ILLUSTRATION : OXYDE D'ÉTHYLÈNE & ETHYLENE GLYCOL

Bien que l'oxyde d'éthylène (OE) et l'éthylène glycol (EG) puissent être produits séparément, presque toutes les installations européennes produisent un mélange des produits dans les installations intégrées. C'est la raison pour laquelle il semble logique de traiter ces produits en même temps dans cette section.

9.1 Informations générales

L'oxyde d'éthylène (OE) est un intermédiaire chimique essentiel à la base de nombreux produits importants. La plupart des produits d'oxyde d'éthylène sont convertis en glycols, éthoxylates, éthanolamines, éthylglycols et polyols (Figure 9.1). Une petite partie de la production d'oxyde d'éthylène est utilisée directement comme un agent de stérilisation et un produit de fumigation.

L'oxyde d'éthylène est toxique et c'est une substance cancérogène pour l'homme. Sa vapeur est très irritante pour les yeux et le système respiratoire. Le gaz d'oxyde d'éthylène se décompose de façon explosive, même sans être mélangé avec l'air ou un gaz inerte. L'OE liquide se polymérise facilement en présence d'alcalis, d'acides minéraux, de chlorures de métaux, d'oxydes de métaux, de fer, d'aluminium ou d'étain. Ces propriétés nécessitent des dispositions spéciales pour son stockage et sa manutention.

La production industrielle d'oxyde d'éthylène a commencé en 1937 avec le processus d'Union Carbide basé sur l'éthylène et l'air. En 1958, les processus utilisant l'oxygène (plutôt que l'air) ont été introduits par la société Shell Development et la plupart des installations utilisant l'oxyde d'éthylène en Europe emploient aujourd'hui l'oxygène pur comme matière de base [CEFIC, 1999 n°66].

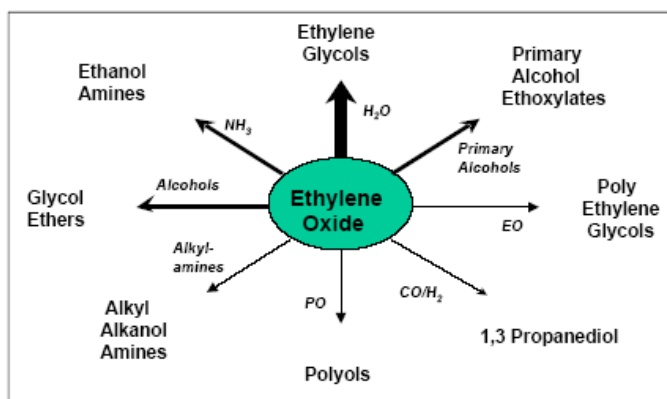


Figure 9.1 : Dérivés d'oxyde d'éthylène
[CEFIC, 1999 n°66]

L'**éthylène glycol** est le produit de la réaction de l'oxyde d'éthylène avec de l'eau. Environ 40 % de la production européenne d'oxyde d'éthylène est converti en glycols, même si globalement les chiffres sont de l'ordre de 70 % [CEFIC, 1999 n°66]. Le principal produit est le monoéthylène glycol, mais le diéthylène glycol et le triéthylène glycol sont également produits. Le monoéthylène glycol est essentiellement utilisé pour la fabrication de fibres polyester et de téréphtalate de polyéthylène (PET) et certains antigels de systèmes de refroidissement (des véhicules à moteur par exemple). Le diéthylène glycol est utilisé dans le secteur des fibres et comme humidifiant du tabac ; le triéthylène glycol sert à fabriquer le cellophane utilisé dans le conditionnement alimentaire. Le diéthylène glycol et le triéthylène glycol sont utilisés pour le sécher le gaz.

En cas de contacts répétés, l'éthylène glycol liquide peut causer de légères irritations des yeux et de la peau. C'est un liquide stable, non corrosif et très hygroscopique.

9.1.1 Capacité de production

La capacité totale de production d'oxyde d'éthylène (ex réacteur) en Europe est environ de 3 400 kt/an, dont 2 500 kt/an sont produits dans 14 sites de production de l'Union Européenne (Tableau 9.1). L'Amérique du Nord, qui compte 27 sites, a une capacité de production de 5 200 kt/an tandis que l'Europe de l'Est et ses 4 sites a une capacité de production de 260 kt/an [CEFIC, 1999 n°66].

Pays	Société	Lieu	Capacité d'oxyde d'éthylène (ex réacteur) kt/an
Belgique	BASF Ineos	Anvers	350
			350
France	BP Chemicals	Lavera	200
Allemagne	BASF Clariant Erdölchemie RWE/DEA	Ludwigshafen Gendorf Cologne	200
			160
			220
			150
Italie	Enichem Enichem	Gela Priolo	40
			30
Pays-Bas	Dow Shell	Terneuzen Moerdijk	150
			250
Espagne	La Seda	Tarragone	100
Suède	Akzo Nobel	Stenungsund	75
Royaume-Uni	UCC	Wilton	300
TOTAL			2500

Tableau 9.1 : Sites de production d'oxyde d'éthylène en Europe
[CEFIC, 1999 n°66]

9.1.2 Facteurs économiques

L'oxyde d'éthylène fait partie d'une liste importante d'applications dont les principaux débouchés sont l'industrie du polyester et des agents tensio-actifs. Malgré la rationalisation de l'industrie chimique européenne au cours des dernières années, aucune nouvelle installation d'oxyde d'éthylène/monoéthylène glycol n'a été construite. La concurrence avec les autres régions du monde est particulièrement importante [CEFIC, 1999n°66].

L'oxyde d'éthylène et le monoéthylène glycol sont commercialisés en raison de leurs caractéristiques chimiques et non pour leur performance à l'utilisation ; la concurrence repose donc essentiellement sur le prix. Le monoéthylène glycol est un produit facile à transporter et donc facilement commercialisable dans le monde. L'Europe est potentiellement vulnérable en ce qui concerne les importations de ressources provenant du Moyen-Orient et de l'Asie notamment où la matière première est bon marché (essentiellement le gaz) et/ou les charges sont faibles.

Le marché est mondial et il exerce une pression constante sur le prix de l'oxyde d'éthylène et du monoéthylène glycol. Les producteurs sont incités à baisser leurs coûts de production en procédant à des améliorations continues et en tentant d'optimiser ou de réduire leurs marges. Les prix des produits et des matières premières sont hautement cycliques et dépendent fortement des tendances économiques mondiales, souvent influencées par les facteurs extra européens.

Coûts de production. Comme dans d'autres processus, les coûts directs d'exploitation incluent les coûts variables (qui dépendent fortement de la production) et les coûts fixes (tels que les coûts de main d'œuvre, les frais de maintenance et les charges d'exploitation du site). Le Tableau 9.2 montre les coûts directs d'exploitation pour les usines leaders dans la production d'oxyde d'éthylène et d'éthylène glycol en Europe de l'Ouest en 1997. Le coût de la matière première est un élément dominant des coûts directs d'exploitation et compte beaucoup dans le coût variable de production d'oxyde d'éthylène et d'éthylène glycol. Les coûts des produits varieront donc de façon significative à cause du coût de la matière de base, l'éthylène.

	Oxyde d'éthylène	Éthylène glycol
Capacité (kt/an)	225	186
Coût de capital (coût de remplacement de l'installation en million de £).	107	93
Coûts variables nets (incluant le crédit pour les sous-produits en £/t)	329	252
Coûts fixes totaux (en £/t)	29	36
COÛTS DIRECTS D'EXPLOITATION (en £/t)	358	288
Transport (en £/t)	25	21

Tableau 9.2 : Coûts directs d'exploitation d'oxyde d'éthylène et l'éthylène glycol
[Agence pour l'Environnement (E&W), 1998 n°1]

Rentabilité La courbe de coûts pour l'industrie totale dans laquelle une usine est concurrentielle est un facteur de différenciation important des marges/profits puisque le prix des matières premières est défini par les usines à la fin moins concurrentielle de la courbe des coûts. L'inclinaison de la courbe des coûts directs d'exploitation est un indicateur du potentiel d'un producteur compétitif à générer des bénéfices. Un simple indicateur de l'inclinaison de la courbe des coûts directs d'exploitation est la différence entre les coûts directs d'exploitation de l'usine leader et de celle qui connaît un retard structurel (respectivement les 20 % les meilleurs et les 20 % les pires de la courbe de coûts régionaux). Les coûts directs d'exploitation des usines d'Europe de l'Ouest en 1997 sont indiqués dans le Tableau 9.3.

	Leader	Usine ayant un retard structure	Écart
	£/tonne	£/tonne	£/tonne
Oxyde d'éthylène	358	415	57
Éthylène glycol	288	378	90

Tableau 9.3 : Écart entre les coûts directs d'exploitation du leader et de l'usine ayant un retard structurel
[Agence pour l'environnement (E&W), 1998 n°1] ;

L'historique des marges des coûts directs d'exploitation pour l'oxyde d'éthylène et l'éthylène glycol est affiché dans la Figure 9.2 pour les usines leaders de l'Europe de l'Ouest. La forme des courbes indique les écarts d'efficacité et d'échelle des usines ainsi que les différentes sources de matières de base. Les marges varient énormément ; elles sont largement synchronisées avec le cycle d'activité industrielle. Ainsi les variations de coûts ne doivent pas peser sur les consommateurs. Les acheteurs et les vendeurs sont bien informés sur ces marchés et cherchent respectivement à tirer profit du sur-approvisionnement et du sous-approvisionnement.

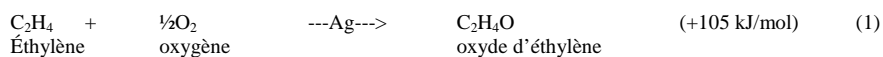


Figure 9.2 : Courbe de marge des coûts d'exploitation de l'oxyde d'éthylène et de l'éthylène glycol [Agence pour l'Environnement (E&W), 1998 n°1]

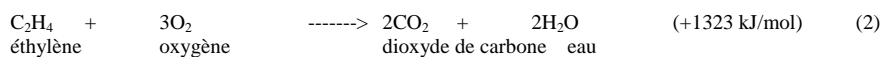
9.2 Processus et techniques utilisés

9.2.1 Chimie des processus

L'oxyde d'éthylène (OE) se forme par réaction de l'éthylène gazeux et de l'oxygène dans un catalyseur solide contenant de l'argent. La réaction exothermique se produit à une température élevée (entre 200 et 300 °C) et à une pression située entre 15 et 25 bars avec une durée de résidence d'une seconde [CEFIC, 1999 n°66]. De faibles quantités d'aldéhyde acétique et d'aldéhyde formique peuvent également être produites [Meyers, 1986 n°74].

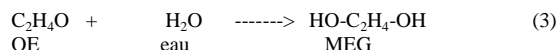


Les principaux sous-produits sont le dioxyde de carbone et l'eau provenant de l'exothermie élevée et de l'oxydation complète de l'éthylène. Certains produits d'oxyde d'éthylène peuvent également être oxydés en dioxyde de carbone et en eau.

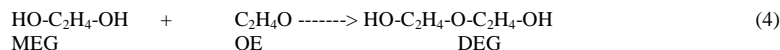


Le ratio entre les deux réactions qui précèdent définit la sélectivité du processus (c'est-à-dire la quantité d'oxyde d'éthylène produite pour la quantité d'éthylène consommée). Il est essentiellement déterminé par le type de catalyseur utilisé. La sélectivité de l'OE est de 65 à 75 % (processus à l'air) ou de 70 à 80 % (processus à l'oxygène) à une conversion d'éthylène de 8 à 10 % [Weissermel & Arpe, 1993 n°59].

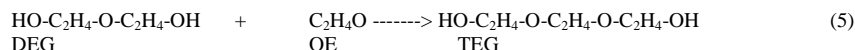
Le **monoéthylène glycol (MEG)** se forme par l'hydrolyse de l'oxyde d'éthylène avec une température de l'eau et une pression élevées (150 – 250 °C, 30 - 40 bars). Dans les unités commerciales, le mélange des glycols bruts contient généralement entre 70 et 95 % wt de MEG.



Le principal sous-produit du processus de fabrication du MEG est le diéthylène glycol (DEG) qui se forme par réaction du MEG avec l'oxyde d'éthylène.



Le diéthylène glycol peut réagir à nouveau avec l'oxyde d'éthylène (oxyéthylation) pour former du triéthylène glycol (TEG) et des glycols plus lourds.



9.2.2 Séquence de production

Les installations d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol peuvent être conçues pour produire :

- * A. Des glycols uniquement (sans récupération d'oxyde d'éthylène de haute pureté)
- * B. De l'oxyde d'éthylène de haute pureté uniquement avec une production minimale d'inévitables glycols
- * C. Un mélange de produits d'oxyde d'éthylène de haute pureté et de glycols dans une installation intégrée.

En pratique, la troisième configuration est en principe adoptée car :

- * le monoéthylène glycol est le principal débouché de l'oxyde d'éthylène
- * la nature dangereuse de l'oxyde d'éthylène facilite le transport de l'éthylène glycol
- * le traitement par oxyde d'éthylène forme de façon intrinsèque des glycols qui nécessitent un traitement final
- * elle fournit une intégration de chaleur efficace de l'oxyde d'éthylène exothermique et des étapes d'éthylène glycol de consommation d'énergie (la réaction de l'oxyde d'éthylène et de l'eau pour produire des glycols est exothermique, mais l'installation de glycol est un consommateur net en raison de l'importance de la demande de chaleur des étapes d'évaporation et de distillation.

Même s'il existe plusieurs concédants des processus de fabrication d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol, les technologies de traitement sont quasiment similaires et les opérations d'unité peuvent être regroupées en quatre sections [CEFIC, 1999 n°67] :

- * Section 1 : réaction oxyde d'éthylène, récupération d'oxyde d'éthylène et extraction au dioxyde de carbone
- * Section 2 : Extraction non condensable et purification de l'oxyde d'éthylène
- * Section 3 : Réaction et déshydratation des glycols
- * Section 4 : Purification des glycols

Ils sont représentés de façon schématique dans la Figure 9.3 pour un processus à l'oxygène.

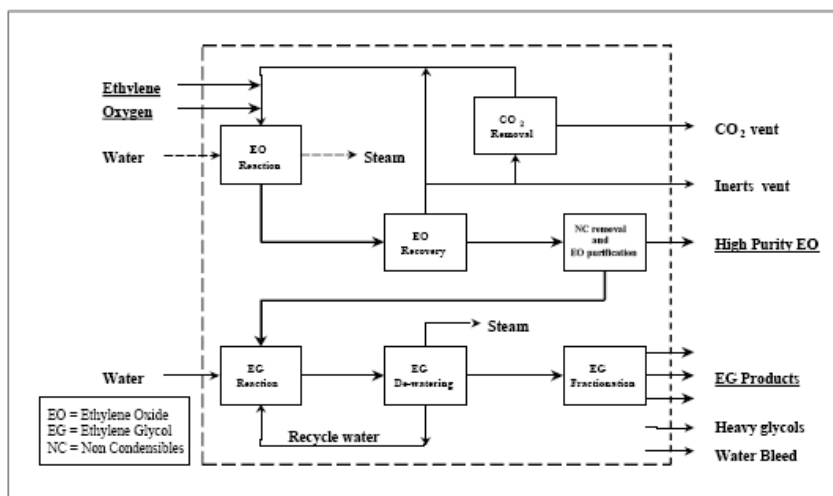


Figure 9.3 : Représentation schématique du processus à l'oxyde d'éthylène/éthylène glycol alimenté à l'oxygène pur
[CEPIC, 1999 n°67]

9.2.2.1 Réaction de l'oxyde d'éthylène, récupération de l'oxyde d'éthylène et extraction du dioxyde de carbone

Réaction de l'oxyde d'éthylène

La matière de base, l'éthylène, passe en principe par le conduit du vapocraqueur. L'oxygène peut être fourni par l'air (dans un processus à base d'air), mais la plupart des processus modernes sont basés sur l'oxygène pur fourni par le conduit d'une unité de fractionnement de l'air (ASU).

La réaction entre l'éthylène et l'oxygène se produit dans un réacteur multi-tubulaire à lit fixe doté d'un catalyseur à base d'oxyde d'argent dans les tubes et un fluide de refroidissement au niveau de la coque. La chaleur générée par les réactions exothermiques est supprimée par le liquide de refroidissement ; sa récupération produit de la vapeur. La vapeur est utilisée comme un moyen de chauffage dans plusieurs sections de l'installation.

Un important flux de gaz circule en continu dans les réacteurs d'oxyde d'éthylène. Les produits de réaction (oxyde d'éthylène, dioxyde de carbone et eau) sont supprimés du gaz de circulation tandis que l'oxygène et l'éthylène non convertis sont recyclés dans le réacteur. Il y a un risque d'incendie et d'explosion avec les processus d'oxydation directe catalysée. Aussi, le gaz de recyclage contient un diluant (du méthane par exemple) qui permet de fonctionner à des niveaux d'oxygène forts sans créer de mélange inflammable. Une petite quantité d'un composé chloré organique (en principe du chlorure d'éthylène ou du dichloroéthane) est ajoutée dans le gaz de recyclage pour contrôler la performance du catalyseur et le chlore finira dans plusieurs flux différents de produits et d'effluents, partiellement sous forme de chlore non organique (comme du NaCl).

Un flux de gaz de ventilation est prélevé dans le gaz de recyclage afin de réduire la production de gaz inertes tels que l'éthane, l'argon et l'azote, les impuretés présentes dans les matières de base telles que l'éthylène et l'oxygène. Les gaz chimiquement inactifs sont en principe utilisés comme gaz de combustion et brûlés (dans un four de craquage ou dans une chaudière à vapeur par exemple). L'éthylène, l'oxygène et le diluant produits sont ajoutés dans la boucle de recyclage du gaz.

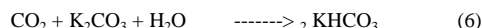
Récupération de l'oxyde d'éthylène

L'oxyde d'éthylène est récupéré de l'effluent du réacteur gazeux par absorption dans l'eau. La solution aqueuse d'oxyde d'éthylène provenant de l'absorbeur est concentrée dans une unité de stripping. Le flux supérieur de l'unité de stripping est un mélange concentré d'oxyde d'éthylène et d'eau qui est acheminée vers une section où les gaz non condensables seront extraits et où l'oxyde d'éthylène sera purifié. Le flux inférieur de l'unité de stripping est un flux d'oxyde d'éthylène sans eau qui est refroidi et qui retourne dans l'absorbeur d'oxyde d'éthylène.

En principe, un ou plusieurs flux de drainage sont pris dans la section de récupération de l'oxyde d'éthylène pour réduire l'accumulation de glycols et/ou sels. Après récupération de l'oxyde d'éthylène et/ou des glycols provenant du/des drainage(s), le résidu restant doit être éliminé.

Extraction au dioxyde de carbone

Une partie du gaz de recyclage qui quitte l'absorbeur d'oxyde d'éthylène est acheminé via une colonne dans laquelle le dioxyde de carbone (généralisé au cours du processus d'oxydation) est supprimé par absorption dans une solution chaude de carbonate de potassium.



Le dioxyde de carbone est ensuite supprimé de la solution de carbonate dans une unité de stripping. Le dégazage du dioxyde de carbone du haut de l'unité de stripping est soit rejeté dans l'atmosphère, soit récupéré pour des utilisations ultérieures (boissons gazeuses par exemple). La solution de carbonate régénérée provenant de la partie inférieure de l'unité de stripping est refroidie, puis recyclée dans l'absorbeur de dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone est épuisé et le flux provenant de l'absorbeur est recombinaison avec de flux du gaz de recyclage et acheminé dans le(s) réacteur(s) d'oxyde d'éthylène.

Unités à base d'air

Les installations qui utilisent de l'air et non de l'oxygène pur comme matière de base ont une configuration légèrement différente (voir Figure 9.4). Afin d'éliminer la grande quantité d'azote inerte qui entre dans le processus via le drainage d'air, une partie du gaz recyclé est acheminé dans un deuxième réacteur d'oxyde d'éthylène (purge-réacteur) pour convertir la plus grosse partie de l'éthylène. L'oxyde d'éthylène est récupéré du gaz du produit par le réacteur de purge par absorption dans l'eau et les gaz restants (éthylène non converti, azote et dioxyde de carbone) sont évacués dans l'atmosphère. Lorsqu'on les compare avec les installations à oxygène pur, les installations à base d'air ont des émissions atmosphériques plus importantes et des rendements plus faibles.

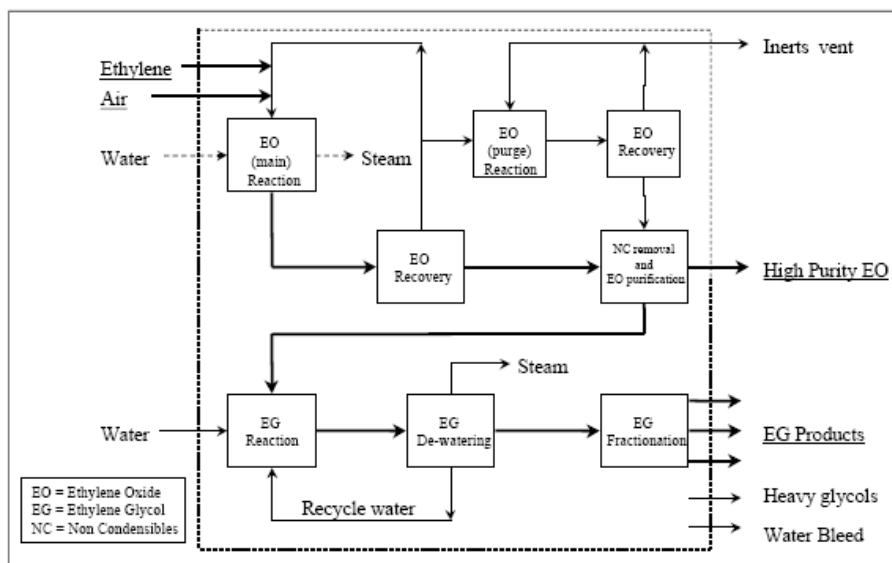


Figure 9.4 : Représentation schématique du processus à l'oxyde d'éthylène/à l'éthylène glycol alimenté à l'air pur [CEFIC, 1999 n°67]

9.2.2.2 Extraction des gaz non condensables et purification de l'oxyde d'éthylène

Le flux de charge de l'unité de stripping de l'oxyde d'éthylène (mélange oxyde d'éthylène/eau) est partiellement condensé et acheminé vers une unité pour supprimer les traces de dioxyde de carbone, d'éthylène et les autres gaz non condensables. Les autres gaz non condensables sont acheminés vers la

boucle de recyclage tandis que le mélange oxyde d'éthylène/eau est acheminé vers une unité pour l'extraction de l'oxyde d'éthylène de haute pureté et/ou vers le réacteur des glycols.

La plupart des installations en Europe sont dotées d'une unité de purification de l'oxyde d'éthylène dans laquelle on obtient un oxyde d'éthylène de haute pureté par distillation du mélange oxyde d'éthylène/eau qui est obtenu après élimination des gaz non condensables. Le produit d'oxyde d'éthylène est en principe réfrigéré et acheminé vers son lieu de stockage. L'eau est soit recyclée dans la section de récupération de l'oxyde d'éthylène ou acheminée vers l'unité de glycols.

L'oxyde d'éthylène est un gaz à température ambiante ; il en général stocké dans une atmosphère d'azote à une température d'environ 10°C, mais il peut être stocké à une température ambiante et à des pressions élevées. Les gaz de purge provenant du stockage de l'oxyde d'éthylène et les autres oxydes d'éthylène contenant des gaz de purge sont en principe acheminés dans l'atmosphère via un absorbeur qui récupère l'oxyde d'éthylène et le recycle dans le processus. S'il n'est pas utilisé immédiatement sur site, l'oxyde d'éthylène est en principe expédié dans des conteneurs ferroviaires qui sont chargés directement auprès des réservoirs de stockage de l'installation. Le transfert a généralement lieu à une pression d'environ 350 kPa [Rentz, 1999 n°114].

9.2.2.3 Réaction et déshydratation des glycols

Les glycols sont fabriqués en alimentant un réacteur qui fonctionne à une température élevée d'environ 150 et 250 °C d'un mélange d'oxyde d'éthylène et d'eau. Dans ces conditions, les taux de réaction sont rapides et aucun catalyseur n'est nécessaire. Une durée de résidence suffisante est donnée pour obtenir la réaction de la totalité de l'oxyde d'éthylène. Une pression du réacteur de 30 à 40 bars est en principe utilisée pour éviter la vaporisation de l'oxyde d'éthylène. L'alimentation du réacteur contient un excès d'eau afin de limiter la hausse de la température adiabétique et pour améliorer la sélectivité du monoéthylène glycol. En principe, les produits du glycol se composent de 70 - 95 %w/w de monoéthylène glycol avec le reliquat étant du diéthylène glycol et du triéthylène glycol. 100 % de l'alimentation en oxyde d'éthylène est converti en glycols (monoéthylène glycol, diéthylène glycol, triéthylène glycol ou glycols lourds) bien qu'une partie des glycols lourds soit incinérée par la suite.

Le flux de produit provenant du réacteur des glycols contient les différents produits du glycol et l'excès d'eau. L'excès d'eau est supprimé par évaporation à effets multiples avec distillation sous vide ultérieure et, après échange de chaleur, il est recyclé dans le réacteur des glycols. Une purge provient du recyclage de l'eau pour réduire la formation d'impuretés. La vapeur à faible pression générée dans cette section est utilisée comme un moyen de chauffage à différents points de l'installation.

9.2.2.4 Purification des glycols

Le flux de glycol brut appauvri en eau est fractionné en plusieurs colonnes à vide pour récupérer les produits de glycols individuels de haute pureté. Les produits du glycol sont refroidis et acheminés pour être stockés. Le flux inférieur de la dernière colonne à vide contient les glycols les plus lourds et peut être vendu pour récupérer davantage de glycols ou mis en décharge (incinération par exemple).

9.2.3 Matériels et produits chimiques associés

Plusieurs unités et dispositifs de protection de l'environnement sont généralement intégrés dans les unités d'oxyde d'éthylène et d'éthylène glycol, viz [CEFIC, 1999 n°67] :

- * récupération de chaleur provenant de la réaction d'oxyde d'éthylène (réacteur, gaz relargués)
- * réutilisation de l'eau générée par la réaction de l'oxyde d'éthylène pour la production des glycols
- * traitement externe du catalyseur usé, pour la récupération de l'argent
- * épuration à l'eau des gaz contenant de l'oxyde d'éthylène
- * évaporation à effets multiples de l'eau de traitement utilisée pour la réaction des glycols
- * récupération de chaleur de la réaction avec l'éthylène glycol
- * intégration de la chaleur du site
- * dispositifs de réduction du bruit.

Les produits chimiques/matériels de traitement auxiliaires sont en principe utilisés dans les procédés de fabrication de l'oxyde d'éthylène et de l'éthylène glycol [CEFIC, 1999 n°67] :

- * Catalyseur d'oxyde d'éthylène

- * méthane (utilisé comme un diluent pour augmenter la limite inflammable du réacteur à l'oxyde d'éthylène)
- * chlorure d'éthyle ou dichloroéthane (pour empêcher l'oxydation totale de l'éthylène)
- * solution au carbonate de potassium (pour la suppression du dioxyde de carbone)
- * hydroxyde de sodium (pour le contrôle du pH dans la section de récupération de l'oxyde d'éthylène)
- * agent anti-mousse
- * azote (pour la purge et l'inertage).

9.2.4 Autres itinéraires de production

9.2.4.1 Oxyde d'éthylène

Avant le développement du processus d'oxydation directe, la voie du chlorhydrate a été utilisée pour la production d'oxyde d'oxyde d'éthylène. Ce processus coûteux en deux étapes implique la réaction en phase liquide entre l'éthylène et l'acide hypochloreux pour former un intermédiaire de chlorhydrate d'éthylène, suivi par la conversion en oxyde d'éthylène avec de la chaux hydratée. La sélectivité de l'oxyde d'éthylène est d'environ 80 % [Weissermel & Arpe, 1993 n°59]. La plupart du chlore est perdue car il devient un sous-produit de chlorure de calcium inutilisable. L'utilisation de chlorure de métaux de transition en tant que catalyseurs dans la phase d'oxydation génère également des sous-produits chlorés (tels que le dichloroéthane et le chlorex) qui doivent être séparés des eaux résiduaires (en utilisant la rectification, le stripage ou l'extraction par exemple) avant que les composés biodégradables ne soient oxydés dans une unité biologique [CEFIC, 1999 n°17]. En raison des coûts élevés des matières chimiques de base (notamment le chlore) et de la charge considérable d'effluents, cette voie a été remplacée par l'oxydation directe. La voie de la chlorhydrate est toujours utilisée pour la préparation à l'échelle industrielle d'oxyde de propylène, mais rarement pour l'oxyde d'éthylène.

Puisque la matière première d'éthylène est onéreuse et que 20 à 30 % sont perdus par oxydation destructive, il y a une R&D constante dans la sélectivité du catalyseur. La sélectivité améliorée n'entraîne pas uniquement des rendements élevés en oxyde d'éthylène, mais elle génère également moins de chaleur. En échange, une chaleur de réaction moins élevée accroît la durée de vie du catalyseur et augmente la conversion de l'éthylène.

En raison de sa sélectivité fondamentale élevée, l'argent ne peut pas être surpassé comme le catalyseur, mais le support du catalyseur et les cristaux d'argent peuvent être optimisés [Weissermel & Arpe, 1993 n°59]. Il y a eu plusieurs propositions préconisant l'utilisation de cocatalyseurs de sels de métaux alcalins primaires avec de l'argent pour augmenter la sélectivité de l'oxyde d'éthylène à plus de 80 % (et 94 % dans le cas de Rb/Cs) [Weissermel & Arpe, 1993 n°59]. Les sels de métaux alcalins (ex. césium) ont également été utilisés dans la régénération du catalyseur d'argent pour allonger sa durée de vie [Weissermel & Arpe, 1993 n°59].

9.2.4.2 Glycols d'éthylène

L'éthylène glycol peut également être produit par glycolyse. L'oxyde d'éthylène est alimenté dans les glycols d'éthylène à une température se situant entre 120 et 150 °C à une pression légèrement excédentaire et en présence d'un catalyseur alcalin [Weissermel & Arpe, 1993 n°59].

Les glycols d'éthylène sont les principaux dérivés de l'oxyde d'éthylène, aussi les développements envisagés visent à :

- a. améliorer la sélectivité de la voie de l'oxyde d'éthylène en évitant l'oxydation totale, en réduisant la formation de sous-produits, en réduisant les coûts énergétiques et en prolongeant la durée de vie du catalyseur.
- b. développer de nouvelles voies indirectes basées sur l'éthylène. Les voies incluent l'acétylation de l'éthylène (l'éthylène est oxydé en présence d'acide acétique en mono glycol et en di-acétates, puis hydrolysé en éthylène glycol) et l'hydrolyse indirecte (l'oxyde d'éthylène réagit avec le dioxyde de carbone pour former un intermédiaire au carbone d'éthylène qui sera ensuite hydrolysé en éthylène glycol et en dioxyde de carbone).
- c. la synthèse directe sans intermédiaire d'oxyde d'éthylène onéreux. Ils peuvent être basés sur les composés d'éthylène, d'éthane ou de C₁ (Gaz de synthèse, méthanol, formaldéhyde).

9.3 Niveaux de consommation et d'émission

La plupart des données relatives aux niveaux de consommation et d'émission proviennent du CEFIC [CEFIC, 2000 n°103] qui ont utilisé les définitions/hypothèses suivantes :

- * « les flux d'effluents » sont des flux de déchets avant traitement
- * les « émissions » sont des flux qui sont rejetés dans l'environnement
- * pour faciliter la comparaison des données entre les différentes installations, les données relatives à la consommation et aux émissions sont normalisées en unité par tonne de produit d'oxyde d'éthylène (indiqué en oxyde d'éthylène produit dans le réacteur d'oxyde d'éthylène) ou en unité par tonne d'oxyde d'éthylène équivalent alimenté dans l'unité de glycol.
- * pour des raisons de confidentialité, les données concernant le flux d'effluents sont anonymes et présentées en deux catégories : « Toutes installations » est la plage dans laquelle toutes les installations d'oxyde d'éthylène et d'éthylène glycol de l'Union Européenne sont en cours d'activité ; et « 50 % les plus faibles » est la plage d'exploitation de 50 % des installations ayant les plus faibles niveaux d'émissions.

9.3.1 Consommation de matière première et d'énergie

9.3.1.1 Influence de la sélectivité du catalyseur

La sélectivité du catalyseur d'oxyde d'éthylène utilisé dans le processus peut avoir une incidence significative sur la consommation de matières premières et d'énergie ainsi que sur la production d'effluents gazeux et liquides, de sous-produits et de déchets.

La sélectivité du catalyseur exprimée en nombre de moles d'oxyde d'éthylène produites par mole d'éthylène consommée est une mesure de la performance du réacteur. Elle montre l'efficacité avec laquelle l'éthylène est utilisé par le catalyseur. Puisque les coûts de l'éthylène sont supérieurs aux coûts de production de l'oxyde d'éthylène (environ 80 % des coûts) et que la rentabilité est étroitement liée au prix de l'éthylène, la sélectivité du catalyseur est une question très importante dans l'utilisation de l'oxyde d'éthylène.

Des progrès significatifs ont été accomplis dans les catalyseurs basés sur l'argent depuis la découverte originale de Lefort en 1931, mais l'argent reste le seul métal connu qui peut catalyser l'oxydation d'éthylène en oxyde d'éthylène tout en ayant une sélectivité viable du point de vue commercial. Les sélectivités des catalyseurs sont passées de 50 % à environ 80 %. Ceci grâce à l'optimisation des matériaux de support, à la distribution de l'argent et à l'utilisation de promoteurs et de modérateurs.

La Figure 9.5 montre l'importance de la sélectivité du catalyseur (son impact sur la consommation des matières premières) ; la Figure 9.6 illustre son impact sur la formation du sous-produit, le dioxyde de carbone.

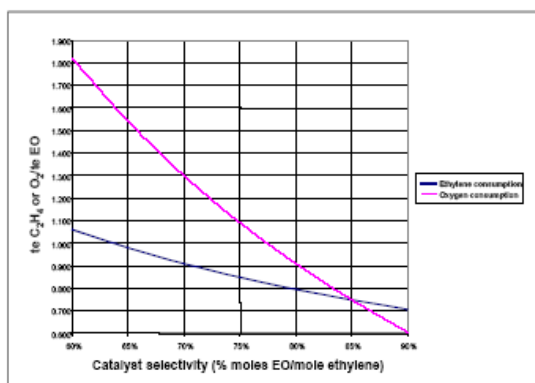


Figure 9.5 : Impact de la sélectivité du catalyseur sur la consommation de matières premières [CEFIC, 2000 n°103]

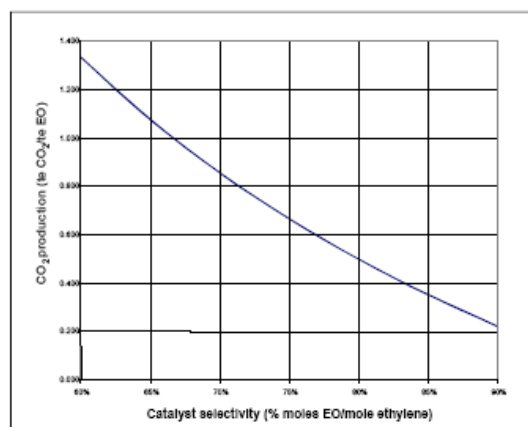


Figure 9.6 : Impact de la sélectivité du catalyseur sur la production de dioxyde de carbone
[CEFIC, 2000 n°103]

Les catalyseurs basés sur l'argent disponibles commercialement se répartissent en deux catégories principales et c'est la situation économique générale (prix de l'éthylène ou aspects du site par exemple) qui influera sur le choix de l'un ou l'autre de ces types.

- * les catalyseurs ayant une **sélectivité élevée** ont une sélectivité initiale élevée, mais ils vieillissent relativement rapidement et doivent être changés plus fréquemment (lorsque la sélectivité passe au-dessous d'un niveau critique).
- * les catalyseurs ayant une **activité importante** ont une sélectivité initiale inférieure, mais ils ont une durée de vie plus longue comme la sélectivité se réduit et produit davantage de chaleur (mais aussi davantage de dioxyde de carbone).

La quantité de chaleur produite par les réactions chimiques (époxydation et combustion) est également déterminée par la sélectivité du catalyseur). La chaleur de réaction est utilisée pour générer une vapeur à moyenne pression, en principe utilisée comme moyen de chauffage sur le processus ou le site. La Figure 9.7 montre qu'une sélectivité plus faible du catalyseur implique un niveau plus élevé de dégagement thermique et donc de génération de vapeur.

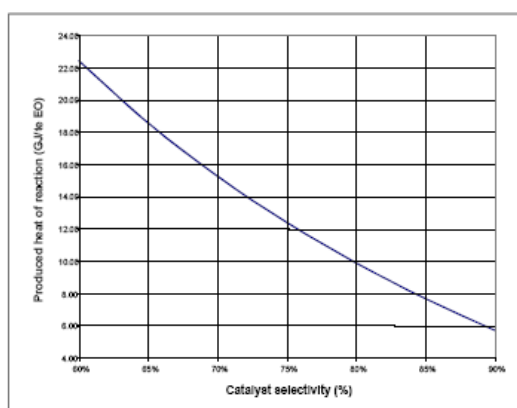


Figure 9.7 : Impact de la sélectivité du catalyseur sur la « chaleur de réaction » produite
[CEFIC, 2000 n°103]

Le bilan thermique global du processus (import de vapeur des utilités/crédits de vapeur de pression moyenne) dépend fortement de facteurs tels que le niveau d'intégration de chaleur, la conception/la technologie et la situation du site. Le rapport entre la sélectivité de la réaction et la production de vapeur dépendra des circonstances locales.

9.3.1.2 Consommation de matières premières

La production d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol a deux principales matières premières : l'éthylène et l'oxygène (ou l'air atmosphérique). Le Conseil européen de l'Industrie Chimique préconise que [CEFIC, 2000 n°103] les coûts unitaires et la consommation spécifique des matières premières restent confidentielles en raison de leur impact sur la concurrence ; seules des plages types seront indiquées dans le Tableau 9.4.

		Processus basé sur l'oxygène	Processus basé sur l'air
Éthylène	Sélectivité (%)	75 - 85	70 - 80
	Consommation (kg éthylène/t OE ex réacteur)	750 - 850	800 - 900
Oxygène	Consommation (kg oxygène/t OE ex réacteur)	750 - 1100	

Tableau 9.4 : Consommation de matières premières dans les processus d'oxyde d'éthylène/éthylène glycol
[CEFIC, 2000 n°103]

9.3.1.3 Consommation d'énergie

Le processus d'oxyde d'éthylène/éthylène glycol est à la fois consommateur et producteur d'énergie. La section d'oxyde d'éthylène est en principe un producteur net d'énergie ; elle est utilisée pour générer de la vapeur. La production de vapeur dépend de la sélectivité du catalyseur d'oxyde d'éthylène qui, à son tour, dépend du type et de l'âge des conditions de fonctionnement du catalyseur.

La section de l'éthylène glycol est un net consommateur d'énergie. Un système évaporateur à effets multiples peut être utilisé dans la section de déshydratation des glycols pour réduire la consommation d'énergie. De plus, la chaleur libérée dans le réacteur des glycols est utilisée pour réduire la consommation d'énergie au cours de la déshydratation des glycols.

La sélectivité du catalyseur et les tailles relatives des sections d'oxyde d'éthylène et d'éthylène glycol influencent le bilan énergétique global de l'unité et définissent si une installation est un importateur/exportateur net de vapeur. Une faible sélectivité du catalyseur donne un niveau plus élevé de libération de chaleur par réaction et une génération de vapeur plus importante dans la section du réacteur d'oxyde d'éthylène et donc un niveau relativement faible d'importation d'énergie (mais un volume relativement important de dioxyde de carbone est formé). Réciproquement, une sélectivité élevée du catalyseur implique un niveau relativement élevé d'importation d'énergie.

Excepté pour la génération de vapeur, le processus génère également plusieurs flux d'effluents gazeux et liquides qui peuvent être récupérés sous forme de combustible pour les fours, les centrales électriques ou les chaudières à vapeur. L'optimisation du bilan énergétique se fait donc typiquement sur une base intégrée par site. Puisque chaque installation européenne possède des caractéristiques différentes, il est difficile de donner une plage significative des chiffres de la consommation d'énergie. Même lorsqu'ils sont disponibles, la prudence est de mise dans leur interprétation car une faible consommation d'énergie pourrait indiquer qu'une installation convertit davantage d'éthylène en dioxyde de carbone. Lorsqu'on compare les processus à l'air et à l'oxygène, la consommation d'énergie pour la séparation de l'oxygène devrait être prise en compte pour en assurer l'intégrité.

9.3.2 Émissions dans l'air

Dans de nombreux cas, le flux d'effluent gazeux est brûlé à la torche, oxydé (de façon thermique ou catalytique) ou envoyé dans une chaudière ou dans une centrale électrique avec d'autres flux ce qui rend la contribution exacte du flux des effluents dans l'émission globale plus difficile à déterminer. Le BREF horizontal sur le traitement des eaux/gaz résiduaux peut fournir un complément d'information sur les émissions conséquentes. Les émissions provenant de la combustion des gaz ont été exclues des données ci-dessous.

Un rapport assez détaillé [EC VOC Task Force, 1990 n°116] donne une moyenne des COV produits (avant traitement) des installations oxyde d'éthylène de 20,5 kg/t de produit d'oxyde d'éthylène. Dans les installations basées sur l'air, les COV proviennent essentiellement du conduit d'évacuation de l'absorbeur secondaire et du conduit de la tour de fractionnement tandis que dans les installations basées sur

l'oxygène les principales sources sont le conduit de l'absorbeur et le système d'absorption du dioxyde de carbone. Le Tableau 9.5 compare les Composés Organiques Volatils produits.

	Processus basé sur l'air	Processus basé sur l'air
Éthane (kg/t OE produit)	6	3
Éthylène (kg/t OE produit)	92	0.1 -2.5
Oxyde d'éthylène (kg/t OE produit)	1	0.5

Tableau 9.5 : Composés Organiques Volatils produits à partir des installations d'oxyde d'éthylène [EC VOC Task Force, 1990 n°116]

9.3.2.1 Dégazage provenant de l'unité d'extraction du dioxyde de carbone

Dans le processus basé sur l'oxygène, le flux de surcharge de l'unité de stripping du dioxyde de carbone contient du dioxyde de carbone et de petites quantités d'éthylène, de méthane et d'oxyde d'éthylène. Il est traité par traitement physique (enrichissement pour le recyclage des substances valorisables) ou par oxydation thermique ou catalytique. Le flux obtenu est essentiellement du dioxyde de carbone pur (et de l'eau) contenant des traces d'hydrocarbures (méthane et/ou éthylène) ; dans la mesure du possible, il sera vendu à un client. Fréquemment, le flux traité est dispersé dans l'atmosphère. Les effluents et les niveaux d'émissions sont indiqués dans le Tableau 9.6.

Paramètre	Pré-traitement de l'effluent gazeux		Post-traitement des émissions	
	Toutes les unités	50 % les plus faibles des unités	Toutes les unités	50 % les plus faibles de toutes les unités
Ethylène (kg/t OE ex réacteur)	0,1 à 2			
Méthane (kg/t OE ex réacteur)	0 à 1			
Ethylène + méthane (kg/t OE ex réacteur)	0,4 à 3	0,4 à 1	0* à 3,1	0* à 0,2

* Dans le cas d'un traitement par oxydation, les émissions sont considérées comme étant nulles

Tableau 9.6 : Dégazage consécutif à l'extraction du dioxyde de carbone avant et après traitement [CEFIC, 2000 n°103]

9.3.2.2 Dégazage des gaz inertes

Les gaz inertes purgés à partir de la boucle de gaz forment un flux important dans le cas d'un processus basé sur l'air, mais ils sont moins importants avec un processus basé sur l'oxygène. Dans le processus basé sur l'oxygène, le dégazage des gaz inertes se compose principalement d'hydrocarbures. De petites quantités de dichloréthane qui est utilisé en petites quantités pour modifier la réaction d'oxydation sont également présentes [Agence pour l'Environnement (E&W), 1999 n°7]. Le flux est brûlé à la torche ou passe dans le réseau du gaz de combustion pour être brûlé. Les effluents et les niveaux d'émissions sont donnés dans le tableau 9.7.

	Pré-traitement de l'effluent gazeux		Post-traitement des émissions	
	Toutes les unités	50 % les plus faibles des unités	Toutes les unités	50 % les plus faibles des unités
Flux total dégazé (kg/t OE ex réacteur)	2,5 à 120			
Teneur en hydrocarbures (% wt)	30 à 80			
Charge en hydrocarbures (kg/t OE ex réacteur)	2 à 36	2 à 10	0* à 16	0*

* Dans le cas d'un traitement par oxydation, les émissions sont considérées comme étant nulles

Tableau 9.7 : Dégazage des gaz inertes avant et après traitement [CEFIC, 2000 n°103]

9.3.2.3 Composés Organiques Volatils provenant des tours de refroidissement

Dans certaines installations, l'eau utilisée pour absorber l'oxyde d'éthylène est refroidie dans une tour de refroidissement. Comme cette eau contient des traces d'éléments organiques, l'air provenant de la tour de refroidissement contient des Composés Organiques Volatils (entre 0,015 et 0,6 kg de Composés Organiques Volatils/t OE ex-réacteur [CEFIC, 2000 n°103]). Il n'y a pas de traitement direct du flux de

gaz quittant la tour de refroidissement et les vapeurs de la tour de refroidissement sont dispersées dans l'atmosphère. Les émissions de Composés Organiques Volatils sont en revanche réduites en améliorant le stripping de l'eau d'absorption. L'émission finale dans l'atmosphère est de <0,6 kg COV/t OE ex réacteur (et généralement inférieure à 0,03). Toutefois, cette quantification des émissions est difficile car la teneur en COV dans le flux d'air est proche voire même inférieure à la limite de détection et la teneur en composants organiques dans l'eau d'absorption montre une légère variation entre l'entrée et la sortie de la tour de refroidissement.

9.3.2.4 Effluent gazeux de l'épurateur

L'épurateur d'eau qui extrait l'oxyde d'éthylène des flux de processus a un flux de charge en azote qui contient de l'oxyde d'éthylène. Ce flux est dispersé dans l'atmosphère. La plage des charges d'oxyde d'éthylène pour toutes les unités va de 0,1 à 40 ppm wt et les 50 % les plus faibles des unités contiennent entre 0,1 et 3 ppm wt [CEFIC, 2000 n°103].

9.3.2.5 Réservoirs de stockage

Les pertes des réservoirs de stockage ne se produisent en principe que suite au déplacement au cours des opérations de remplissage. En l'absence de prévention et de réduction des émissions, le stockage et le chargement génèrent 2,6 kg OE/t produit [Rentz, 1999 n°114].

9.3.2.6 Émissions fugaces/non canalisées

Les émissions fugaces/non canalisées d'oxyde d'éthylène et d'éthylène glycol seront consécutives au processus, mais elles sont difficiles à quantifier et aucune donnée ne peut être fournie. Elles proviendront des points d'émissions non canalisés, des dégazages de l'analyseur du réacteur et des activités de maintenance. Les émissions fugaces d'oxyde d'éthylène ont tendance à être extrêmement faibles car une grande attention est portée à la réduction de l'exposition professionnelle. Les émissions fugaces pour les installations moyennes à l'oxyde d'éthylène ont été estimées ; elles se situeraient entre 148 et 188 kg/jour [EC VOC Task Force, 1990 n°116].

9.5.5 Émissions dans l'eau

Dans de nombreux cas, les flux d'effluents aqueux sont traités dans des installations centrales avec les autres flux et cela rend la véritable contribution aux émissions globales difficile à estimer. Le CEFIC part du principe que, sur la base de la haute biodégradabilité des glycols, le bio-traitement réduira la charge organique d'au moins 90 %.

Effluent provenant de la section de récupération de l'oxyde d'éthylène Les flux combinés de glycols et/ou de sels proviennent de la section de récupération d'oxyde d'éthylène. Ce flux est soit important avec une faible teneur en composés organiques, soit un flux de petit volume hautement concentré. Les flux à haute concentration sont soit commercialisés comme un sous-produit, soit incinérés, mais les flux à faible concentration nécessitent un traitement des effluents. Le flux à faible concentration avant traitement peut avoir un taux de flux se situant entre 200 et 2 300 kg/t d'oxyde d'éthylène ex réacteur et une teneur en carbone organique total (COT) située entre 0,3 et 2 % wt (1 - 20 kg COT/t OE ex réacteur) [CEFIC, 2000 n°103]. Le flux est idéalement traité par une étape de concentration pour produire une phase organique concentrée qui pourra être commercialisée ou incinérée. Le flux peut également être mélangé à d'autres effluents et traité biologiquement (avec une efficacité reconnue d'au moins 90 %) avant d'être déchargée dans un corps liquide.

Traitement des effluents Le flux d'effluent total de l'installation est généré à un taux de 450 - 1 100 kg/t OE ex réacteur et a une teneur en COT de 200 à 4 000 ppm wt [CEFIC, 2000 n°103]. La teneur spécifique en TOC est de 0,1 à 4 kg COT/t OE ex réacteur (pour toutes les unités) et 0,1 - 0,22 kg COT/t OE ex réacteur (pour les 50 % les plus faibles des unités) [CEFIC, 2000 n°103]. Le flux est mélangé à d'autres flux et traité biologiquement (avec une efficacité d'au moins 90 %). Les émissions finales peuvent contenir entre 0,01 et 0,4 kg COT/t OE ex réacteur (toutes les unités) et entre 0,01 et 0,022 (pour les 50 % les plus faibles des unités) [CEFIC, 2000 n°103].

Eaux résiduelles discontinues Le rinçage du matériel opérationnel, par exemple, avant la maintenance crée un faible flux d'hydrocarbures. Le nombre d'opérations de nettoyage dépend fortement du régime de maintenance et de la fréquence de vidange peut aller de dix par an à une tous les cinq ans. Le flux est en principe dirigé vers une station d'épuration pour y subir un traitement biologique.

9.3.4 Sous-produits et déchets

Effluent provenant de la section de récupération de l'oxyde d'éthylène Tout flux concentré en hydrocarbures peut soit être commercialisé comme un sous-produit, soit incinéré en tant que déchet. Le taux produit se situe entre 0,5 et 10 kg/t d'oxyde d'éthylène ex réacteur et la teneur moyenne en hydrocarbures est de 40 % wt COT.

Glycols lourds La dernière colonne de l'unité de séparation des glycols génère un flux de fond de glycols lourds (oligomères) à un taux de 2 pour 100 kg/t OE (2 – 5 kg/t OE pour les 50 % les plus faibles des unités). Le flux est en principe vendu aux clients, mais il peut être incinéré.

Catalyseur usé. Le catalyseur d'oxyde d'éthylène perd son efficacité dans le temps et il doit être régulièrement remplacé (en principe tous les 1 à 4 ans). Le taux de génération est de 0,12 - 0,8 kg/t OE (0,12 - 0,3 kg/t OE pour les 50 % les plus faibles des unités). Le catalyseur est envoyé aux récupérateurs pour la récupération de l'argent métallique. Le support inerte et non organique du catalyseur sera mis en décharge une fois l'argent récupéré.

9.3.5 Installations types

Les Tableaux 9.8 à 9.12 donnent des informations concernant des installations d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol spécifiques dans les états membres. La collecte de ces informations n'a pas été coordonnée conformément au protocole paneuropéen, même si des protocoles ont pu être passés au niveau d'un état membre. Les données sont présentées sous plusieurs formats et devraient être considérées comme des exemples réels de la performance des installations. Une interprétation précise de ces données pourra nécessiter un complément d'information de la part de l'état membre.

	Installation 7, Interne N°47	Installation 8, Interne N°B11	Installation 9, Interne N°B4
Capacité de production	200 kt/an OE	160 kt/an OE	300 kt/an OE
Gaz résiduaux	Concentrations max. des émissions à ½ heure moyennes. Méthane : 250 mg/m³. Éthylène : 115 mg/m³. GE : 30 mg/m³. OE : 5 mg/m³. Traitement catalytique des gaz résiduaux (90 %)	Émissions mesurées (½ heure – moyenne) Méthane : Max. 280 mg/m³ (0,08 kg/t). Éthylène max. 200 mg/m³ (0,1 kg/t). OE : max. 1 mg/m³	Émissions mesurées (½ heure – moyenne) : Éthylène max. 500 mg/m³ CO max. 100 mg/m³ Éthylène max. 11 mg/m³ Aldéhyde formique max. 5 mg/m³
Eaux résiduaux		<u>Données brutes</u> : COD = 1,2 kg/t OE Quantité d'eaux résiduaux : 1,34 m³/t. DCO : 500 – 1 500 mg/l	Flux 1 : Données brutes : COD 3 600 mg/l (1,9 kg/t). <u>Après traitement final</u> : quantité = 0,53 m³/t avec COD < 0,18 kg/t Flux 2 : Données brutes : COD 6180 mg/m³ (2 kg/t). <u>Après traitement final</u> : quantité=0,32m³/h, COD <0,2 kg/t.
Déchets solides		4 kg/t Produit (résidus de distillation)	120 tpa utilisé avec le catalyseur avec Ag-composants (recyclage). 0,15 tpa utilisé avec le catalyseur avec Pd-composants(recyclage). 3 tpa réaction et distillation résidus (combustion). 3,5 tpa utilis. catalyseur (recyclage chimique et physique).
Énergie		Entrée de vapeur : 3 – 4 t /t product	<u>Entrée</u> : 3,2 MW puissance électrique. 20 t/h 15 bar steam. 90 t/h 5 bar steam. 8 kg/h heating gas

Tableau 9.8 : Émissions provenant des installations à l'oxyde d'éthylène en Allemagne [UBA (Germany), 2000 n°91]

Source	Type	Polluant	Producteur A (250 kt/an) Facteur d'émission (kg/tonne OE)	Producteur B (250 kt/an) Facteur d'émission (kg/tonne produit)
OE d'oxyde d'éthylène	Source ponctuelle	OE	0,001	0,038
		Éthylène	0,3	0,14
		Méthane	0,25	1,3
		Total NMVOC	0,3 (excl méthane)	0,18 (excl méthane)
Installation OE	Fugace	OE	0,01	0,001
		Éthylène	0,003	0,03
		Méthane	0,004	0,006
		Total NMVOC	0,03	0,03
Installation GE	Source ponctuelle	Éthylène Aldéhyde acétique	Aucun	0,006 0,0014
Installation GE	Fugace	Aucun	Aucun	Aucun
Fours	Gaz de combustion	NOx CO COV	Aucun	0,11

Tableau 9.9 : Émissions dans l'air de deux installations à l'oxyde d'éthylène en 1998 aux Pays-Bas [InfoMil, 2000 n°83]

Source	Destination	Polluant	Facteur d'émission (kg/tonne de produit)
Producteur A oxyde d'éthylène + installation éthylène glycol	Égout public	glycol	1,7
Producteur B installation oxyde d'éthylène	Station d'épuration	COT	0,05
Producteur B installation éthylène glycol (eau traitée par stripping)	Station d'épuration	COT	0,2

Tableau 9.10 : Émissions dans l'eau de deux installations à l'oxyde d'éthylène en 1998 aux Pays-Bas [InfoMil, 2000 n°83]

Polluant	Concentration en effluents (mg/l)	Baisse d'efficacité (en %)
Composés aromatiques	< 0,1 mg/l	> 95 % (en principe 99 %)
COT	25 mg/l	60 – 70 %

Remarque : La station d'épuration traite les effluents autres que ceux de l'installation OE/GE.

Tableau 9.11 : Efficacité de la station d'épuration dans une installation des Pays-Bas [InfoMil, 2000 n°83]

Source (Producteur B uniquement)	Destination	Type de déchets dangereux	Facteur d'émission/de génération (kg/tonne de produit)
Réacteurs OE	Régénération externe	Catalyseur	0,14
Purification du glycol	Matériau de base pour l'industrie externe	Liquide avec glycols lourds et sels	0,03
Installation au glycol	Liquides organiques		0,0002

Tableau 9.12 : Génération des déchets et des sous-produits par le producteur B aux Pays-Bas [InfoMil, 2000 n°83]

Une installation d'oxyde d'éthylène suédoise a une capacité annuelle de 80 000 tonnes. En 1998, 66 200 tonnes ont été produites à partir de 53 650 tonnes d'éthylène et 58 157 tonnes d'oxygène. En 1998, les émissions de COV atteignaient 1,6 tonnes même si on estime que plusieurs tonnes se sont dispersées dans l'atmosphère suite à des incidents et des émissions fugaces. Les émissions de COV sont égales à >0,03 kg COV/tonne de matière de base. Un producteur de gaz à proximité utilise une partie du sous-produit de dioxyde de carbone et 16 566 tonnes ont été émises en 1998. L'installation à l'éthylène glycol a une capacité annuelle de 22 000 tonnes et 2 273 tonnes ont été produites en 1998. Les émissions de glycol dans l'eau en 1998 ont atteint 6,0 tonnes, ce qui représente

2,3 tonnes de COT [SEPA, 2000 n°76].

9.4 Techniques à prendre en compte pour déterminer les MTD

Cette section décrit plusieurs principes de conception qui pourraient être appliqués aux nouvelles installations d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol ainsi que des techniques opérationnelles, de minimisation et de traitement qui pourraient améliorer la performance environnementale des installations existantes. Plusieurs facteurs non techniques influencent également le choix de la MTD pour une installation d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol ; nous vous les présenterons.

9.4.1 Principes de conception du processus

9.4.1.1 Processus de production à l'éthylène glycol

La fabrication d'oxyde d'éthylène s'est considérablement améliorée depuis le processus d'origine qui utilisait du chlorhydrate d'éthylène. Au cours des années 30, une voie de fabrication basée sur l'oxydation catalytique et partielle de l'éthylène a été développée. Ce processus d'oxydation directe s'avère supérieur à la fois en termes de performance de production et d'environnement. Toutes les installations d'oxyde d'éthylène de l'UE utilisent désormais le processus d'oxydation directe avec de l'air ou de l'oxygène pur.

Le processus d'oxydation de l'air consomme davantage d'éthylène, produit davantage de dioxyde de carbone et produit de plus grandes quantités de gaz relargués. Le processus à l'oxygène utilise l'oxygène pur comme matière de base et consomme de l'énergie pour fabriquer l'oxygène, mais il permet de récupérer du dioxyde de carbone pur qui peut être réutilisé (pour inertage par exemple) ou vendu.

La première génération de ces installations dans l'U.E utilisait de l'air, mais bon nombre de ces installations ont été remplacées ou converties en installations utilisant de l'oxygène pur. Les installations d'oxyde d'éthylène nouvellement créées sont toutes alimentées en oxygène pur ce qui est plus intéressant du point de vue économique. Les coûts supplémentaires de la consommation d'oxygène pur sont plus que compensés par l'utilisation réduite de l'éthylène et par les faibles besoins en capitaux par tonne de produit.

9.4.1.2 Processus de production à l'éthylène glycol

Comme le processus de production d'éthylène glycol se base sur la réaction d'hydrolyse de l'oxyde d'éthylène, il utilise un excès important d'eau qui est ensuite séparé et recyclé au cours de la phase d'hydrolyse de l'oxyde d'éthylène. Le monoéthylène glycol, le diéthylène glycol et les glycols lourds sont produits simultanément, la quantité relative dépendant de l'excès en eau. Eau plus élevée : les ratios d'oxyde d'éthylène entraînent une co-production plus faible des glycols plus lourds, mais nécessite davantage d'énergie pour la déshydratation du glycol. L'optimum économique dépendra des conditions locales.

9.4.1.3 Installations de stockage

À des fins de sécurité, l'éthylène et l'oxygène sont en principe stockés à l'extérieur de l'unité d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol et alimentés par un tuyau vers l'unité de traitement. L'oxyde d'éthylène est en principe stocké dans des cuves sous pression dans une atmosphère d'azote et peut être réfrigéré. L'azote est utilisé en tant que diluant afin de maintenir la phase de vapeur à l'extérieur de la zone explosive. Des réservoirs de dégazage sont en principe acheminés vers un épurateur à eau qui assure environ 100 % de la récupération d'oxyde d'éthylène. L'éthylène glycol et les glycols plus lourds sont stockés dans des réservoirs atmosphériques car les glycols ont une pression de vapeur plus faible et les émissions dans l'air sont négligeables.

9.4.1.4 Installations de chargement d'oxyde d'éthylène

Les systèmes de chargement de l'oxyde d'éthylène dans les camions ou les wagons sont en principe équipés de systèmes de retour de vapeur afin de réduire l'émission de gaz de purge contenant de l'oxyde d'éthylène. De même, l'oxyde d'éthylène contenant des gaz de purge est soumis à une technique de traitement adaptée telle que l'épuration à l'eau afin d'empêcher les rejets d'oxyde d'éthylène dans l'atmosphère. Les émissions d'oxyde d'éthylène au cours des opérations de chargement sont réduites en purgeant soigneusement les conduits importants et les connexions de couplage avant le découplage. Les

gaz de purge seront traités ultérieurement (en principe par épuration à l'eau) afin de récupérer l'oxyde d'éthylène.

La conception et le fonctionnement des installations de stockage et de chargement de l'oxyde d'éthylène visent à réduire le risque d'explosions ou les réactions incontrôlées qui pourraient compromettre le confinement de l'oxyde d'éthylène et ces mêmes mesures sont extrêmement favorables à l'environnement. Une zone importante est d'éviter l'entrée d'air qui pourrait former un mélange de vapeur explosif avec l'oxyde d'éthylène ou d'autres impuretés qui sont réactives avec l'oxyde d'éthylène ou qui pourraient catalyser les réactions incontrôlées d'oxyde d'éthylène.

9.4.2 Consommation de matières premières

Les principales matières premières utilisées dans les processus d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol sont l'éthylène et l'oxygène (soit pur, soit de l'air). Le plus important facteur entraînant une consommation de matières premières plus importante que la consommation stœchiométrique est la sélectivité limitée du catalyseur d'oxyde d'éthylène. Des progrès significatifs ont été accomplis pour améliorer la performance du catalyseur en réduisant les pertes en matières premières de plus de 50 % et d'autres efforts sont entrepris à la lumière des facteurs économiques en cours.

La sélectivité du catalyseur diminue de façon graduelle dans le temps et entraîne une consommation accrue des matières premières par tonne d'oxyde d'éthylène produite. De façon conceptuelle, une plus faible consommation de matières premières au cours de la durée de vie du catalyseur pourrait être obtenue en le changeant plus fréquemment. Toutefois, les bénéfices que l'on peut obtenir en utilisant une plus grande sélectivité de catalyseur sont amoindris par des facteurs tels que le coût du nouveau catalyseur, le coût d'installation du nouveau catalyseur et les pertes de production résultant du temps d'arrêt au cours du changement de catalyseur. Un changement plus fréquent du catalyseur pourrait également user davantage de catalyseurs.

Des pertes mineures de matières premières (au moins dans les processus basés sur l'oxygène) sont également imputables à la nécessité de drainer des gaz inertes tels que l'argon, l'éthane provenant du gaz de recyclage. Des techniques permettent de récupérer l'éthylène des gaz inertes (la séparation membranaire, absorption/désorption par exemple), mais l'application de ces techniques n'est pas toujours faisable économiquement parlant notamment en raison du faible volume de dégazage concerné ou de la faible concentration en éthylène impliquée (dans les installations à base d'air).

Des pertes en hydrocarbures peuvent également se produire à partir de l'incinération (certaines peuvent contenir du sel) des flux de glycols lourds. De telles pertes peuvent être réduites en maximisant la récupération des glycols avant incinération (éventuellement par un tiers). Les autres pertes en hydrocarbures telles que les pertes via l'effluent d'eau et résultant des opérations de nettoyage sont relativement faibles par rapport aux autres pertes mentionnées précédemment.

9.4.3 Consommation des services publics

L'électricité et la vapeur sont les principaux services publics utilisés dans les installations d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol et ils représentent généralement une part non négligeable des coûts de production.

L'interaction entre la sélectivité du catalyseur d'oxyde d'éthylène et le bilan thermique signifie que plus le catalyseur est efficace et moins la vapeur produite dans les réacteurs d'oxyde d'éthylène est importante. Le bilan énergétique de l'installation dépend également de la taille relative des sections d'oxyde d'éthylène et d'éthylène glycol. Si l'unité d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol est un exportateur net de vapeur, la façon dont cette énergie peut être réutilisée dans le complexe revêt une grande importance. Dans une certaine mesure, l'unité d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol joue le rôle d'une installation de chaudière pour le site ce qui pourrait compromettre l'utilisation de davantage de catalyseurs sélectifs qui permettraient d'exporter moins de vapeur.

La consommation de vapeur au cœur de l'installation d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol est essentiellement due à la distillation et parfois aux turbines pilotant les compresseurs à gaz. Les méthodes permettant de réduire la consommation de vapeur de distillation sont bien connues lorsqu'on conçoit une nouvelle installation. Pour les colonnes de distillation existantes, les techniques de reconditionnement peuvent être utilisées et les technologies qui ont souvent un impact moindre sur la consommation de vapeur sont en principe utilisées pour élargir la capacité.

Sauf si on utilise des turbines à vapeur, le plus gros consommateur d'électricité d'une unité d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol est le gaz de recyclage (processus à l'oxygène) ou le compresseur d'air (processus à l'air). La façon habituelle de réduire la consommation d'énergie des compresseurs est utilisable (par exemple, conception efficace, réduction des baisses de pression, notamment le lit catalytique par l'utilisation d'un support approprié). On peut également procéder à des améliorations mineures en utilisant des joints étanches aux gaz.

9.4.4 Émissions dans l'air

Presque toutes les émissions d'air organique provenant des installations d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol peuvent être empêchées, réutilisées, recyclées ou brûlées comme suit.

9.4.4.1 Dégazage du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est produit comme un sous-produit au cours de la fabrication d'oxyde d'éthylène et il doit être extrait du système pour empêcher sa formation. Le dioxyde de carbone est extrait par absorption dans une solution de carbonate chaude. Le dioxyde de carbone est ensuite extrait de la solution de carbonate en utilisant une faible pression et une faible chaleur. Le flux de charge gazeuse provenant de l'unité de stripping du dioxyde de carbone est dispersé dans l'air après condensation partielle de l'eau (si nécessaire). Le flux de la conduite d'évacuation est principalement composé de dioxyde de carbone et d'eau, mais il contient également de faibles quantités d'éthylène et de méthane.

Le flux de dioxyde de carbone peut être réduit en [CEFIC, 2000 n°104] :

- réduisant la formation de dioxyde de carbone dans le développement des catalyseurs d'oxyde d'éthylène
- en vendant le dioxyde de carbone comme un sous-produit commercial (uniquement si des débouchés intéressants existent pour le flux traité)

Le flux de dioxyde de carbone peut être traité par [CEFIC, 2000 n°104] :

- récupération de l'éthylène et du méthane de la solution de carbonate gras avant de stripper le dioxyde de carbone. Les 'Flashers' peuvent récupérer une quantité significative de l'éthylène et du méthane absorbés dans la solution de carbonate avant extraction du dioxyde de carbone dans le stripper du dioxyde de carbone. Les charges du flasher peuvent être recyclées dans le processus
- en supprimant l'éthylène et le méthane du dégazage du dioxyde de carbone. Les oxydants thermiques et catalytiques constituent des techniques de réduction de l'éthylène et du méthane car ils assurent une destruction des COV à hauteur de 90 %. Le flux de gaz après traitement est soit rejeté dans l'atmosphère, soit récupéré pour de futures utilisations (le client du dioxyde de carbone pourra purifier davantage le flux).

9.4.4.2 Dégazage des gaz inertes

Une purge est prise du gaz de recyclage pour réduire la formation de gaz inertes et elle est rejetée dans l'air une fois traitée. Dans le processus à base d'oxygène, le dégazage contient essentiellement des hydrocarbures (éthylène, méthane, etc.) et des gaz inertes (essentiellement de l'azote et des impuretés d'argon présents dans les matières de base, l'éthylène et l'oxygène), mais le type exact et la teneur dépendent du gaz inerte utilisé.

Les techniques de traitement des flux de gaz inertes de dégazage incluent [CEFIC, 2000 n°104] :

- la teneur en hydrocarbures du dégazage des gaz inertes donne sa valeur comme un combustible et il est souvent utilisé comme un gaz de combustion dans les chaudières du site. Dans ces cas, les émissions potentielles les plus significatives sont les NOx et le CO dépendent essentiellement de la technologie du brûleur (brûleurs à bas NOx) et du contrôle de la combustion (systèmes de contrôle avancés). L'utilisation du dégazage des gaz inertes comme gaz de combustion est généralement la MTD
- Les gaz inertes ont une faible valeur en tant que combustible, le flux est généralement acheminé dans un système de torches. Les torches au sol ont une plus grande efficacité d'incinération que les torches élevées, mais leur capacité est inférieure. Les torches élevées sont bruyantes et leur lumière est visible.

Dans les **processus à base d'air**, un volume important d'azote entre dans le processus via le drainage d'air. Une partie du gaz recyclé est envoyé dans un second réacteur d'oxyde d'éthylène pour convertir l'éthylène présent et l'oxyde d'éthylène obtenu est récupéré par absorption dans l'eau. Il se peut qu'une partie de l'éthylène soit présent dans le gaz de purge ; il pourra être supprimé par oxydation catalytique. En plus de détruire l'éthylène, la chaleur est générée qui augmente la puissance disponible pour récupération dans une turbine à expansion. Les gaz restants (essentiellement de l'azote et du dioxyde de carbone) sont dissipés dans l'atmosphère.

9.4.4.3 COV provenant des tours de refroidissement

Dans les unités d'oxyde d'éthylène, l'oxyde d'éthylène produit dans le réacteur est absorbé dans l'eau via un absorbeur ou un épurateur. La solution d'oxyde d'éthylène obtenue est lavée, refroidie et acheminée dans l'absorbeur. Le refroidissement peut être effectué dans des tours de refroidissement ouvertes ou fermées. Les tours de refroidissement ouvertes sont en principe plus efficaces, notamment dans des climats chauds, mais elles produisent des émissions traces de COV et entraînent de façon mécanique des composés ayant une faible volatilité. Pour les unités existantes, l'application de mesures de minimisation peut permettre de réduire de façon significative les émissions de COV des systèmes de refroidissement ouverts. Ces techniques incluent [CEFIC, 2000 n°104] :

- * la réduction de la teneur en VOC du flux émanant du bas du stripper d'oxyde d'éthylène en :
 - utilisant une partie du flux chaud inférieur dans d'autres échangeurs thermiques ou bouilleurs au titre des programmes d'intégration d'énergie.
 - améliorant les conditions de fonctionnement et de contrôle de l'opération de l'unité de stripping d'oxyde d'éthylène en : s'assurant que la totalité de l'oxyde d'éthylène est lavé, en fournissant des analyseurs de processus en ligne pour vérifier que l'ensemble de l'oxyde d'éthylène a été lavé et en fournissant des systèmes de protection adaptés pour éviter tout glissement accidentel d'oxyde d'éthylène.
 - en réduisant la teneur organique dans le cycle d'eau en prenant des mesures d'évitement en amont et en optimisant les systèmes d'extinction.
- * en fermant les tours de refroidissement ouvertes. En raison des modifications du bilan hydrique, la conversion des tours de refroidissement ouvertes en tours de refroidissement fermées entraîne des changements radicaux de processus dans l'unité d'oxyde d'éthylène et dans les systèmes connectés (récupération du glycol par exemple). Suite à la fermeture des tours de refroidissement, une partie du COV est acheminé vers d'autres points d'émissions pour être traité de façon séparée. Le coût de fermeture des tours de refroidissement ouvertes dépend de la nécessité éventuelle d'ajouter de l'eau réfrigérée (cela est plus probable avec les climats les plus chauds) Les refroidisseurs consomment une quantité importante d'énergie. Ils doivent être manipulés avec précaution et nécessitent une maintenance importante. Leurs bienfaits pour l'environnement et leurs coûts de revient s'équilibrent.

9.4.4.4 COV provenant de l'épuration de l'oxyde d'éthylène des gaz relargués

L'oxyde d'éthylène contenant des gaz de purge peut provenir de différentes sources du processus telles que : les étapes d'expansion de la vapeur dans la section de récupération de l'oxyde d'éthylène, la section de purification de l'oxyde d'éthylène, les analyseurs de processus et les vannes de sécurité. Ils peuvent également provenir des activités associées telles que le stockage de l'oxyde d'éthylène ou les cuves tampons et les opérations de chargement/déchargement d'oxyde d'éthylène. Excepté pour l'oxyde d'éthylène, ces gaz de purge contiennent en principe des gaz non condensables tels que l'argon, l'éthane, l'éthylène, le méthane, le dioxyde de carbone, l'oxygène et/ou l'azote.

Les techniques permettant de réduire le flux d'oxyde d'éthylène incluent [CEFIC, 2000 n°104] :

- * la plupart des flux de gaz de purge des processus individuels contenant des composants valorisables (éthylène, méthane) en plus de l'oxyde d'éthylène. Les flux sont en principe acheminés vers un épurateur qui fonctionne à la plus faible pression possible pour que tous les gaz de purge de processus puissent y être acheminés. L'oxyde d'éthylène est récupéré par absorption dans l'eau et recyclé dans le processus. Le flux de charge de l'épurateur est compressé, mais également recyclé dans le processus, en ne laissant aucun flux d'effluent résiduel, ni émission dans l'atmosphère.
- * Certains oxydes d'éthylène contenant des flux de gaz de purge ne contiennent pas d'autres composants valorisables (par exemple, stockage d'oxyde d'éthylène et opérations de chargement/déchargement d'oxyde d'éthylène contenant principalement de l'azote). Ces flux sont en principe dispersés dans l'atmosphère une fois traités. Les techniques permettant de réduire ces flux

incluent : la fourniture de lignes d'équilibrage de pression entre les réservoirs d'oxyde d'éthylène et l'installation des systèmes de retour de vapeur au cours du chargement/déchargement de l'oxyde d'éthylène.

Les techniques permettant de traiter le flux d'oxyde d'éthylène incluent [CEFIC, 2000 n°104] :

- * les flux de gaz de purge contenant de l'oxyde d'éthylène qui ne peuvent pas être recyclés dans le processus sont en principe traités par épuration à l'eau. Lorsque la configuration de l'installation le permet, l'oxyde d'éthylène récupéré peut être recyclé dans le processus ou dans un système de traitement biologique tandis que les gaz inertes restants (en principe l'azote) sont dissipés dans l'atmosphère.
- * si aucun système de compression du gaz n'est disponible pour recycler les gaz de purge contenant des hydrocarbures non condensables dans le processus, ces gaz de purge pourront également être envoyés dans une torche ou dans un incinérateur.

9.4.4.5 Émissions fugaces

En plus des sources normales telles que les vannes (de contrôle), les pompes et les brides l'installation d'oxyde d'éthylène peut contribuer aux émissions fugaces puisque les hydrocarbures organiques volatiles sont présentes en quantité relativement importante et à des pressions élevées. Les rejets de COV se composent principalement d'oxyde d'éthylène, d'éthylène et de méthane (le méthane servant de diluant dans la boucle de gaz de recyclage).

En raison de sa nature toxique et cancérigène, les valeurs limites du seuil de l'oxyde d'éthylène dans l'air ambiant sont très faibles (de l'ordre de 1 ppm). Pour des raisons de santé au travail, des mesures détaillées ont été prises par les industriels pour empêcher les rejets d'oxyde d'éthylène, incluant les émissions fugaces, ou pour les détecter à une phase anticipée pour que des mesures correctives puissent être prises rapidement. En plus des techniques génériques décrites dans la section 5.3.13, les techniques spécifiques pour réduire les émissions fugaces peuvent inclure [CEFIC, 2000 n°104] [SEPA, 2000 n°76] :

- * une sélection soignée du matériel d'étanchéité, des joints et des produits d'étanchéité, etc.
- * l'utilisation de doubles joints ou de joints en série sur les pompes ou l'utilisation de pompes magnétiques
- * l'installation de systèmes de détection d'oxyde d'éthylène pour le contrôle continu de la qualité de l'air ambiant (ces systèmes détectent également l'éthylène)
- * l'application de bandes métalliques autour des brides avec un tube d'expansion sortant de l'isolant qui est contrôlé pour le rejet de l'oxyde d'éthylène sur une base régulière
- * contrôle de l'installation de l'oxyde d'éthylène pour l'exposition à l'oxyde d'éthylène (car exposition signifie émission).

9.4.4.6 Stockage

Dans la plupart des installations, les vapeurs déplacées provenant du remplissage des wagons citernes et des réservoirs de stockage sont soit recyclés dans le processus soit épurés avant d'être incinérés ou brûlés à la torche. Lorsque les vapeurs sont épurées, l'effluent liquide provenant de l'épurateur est acheminé dans le désorbeur pour la récupération de l'oxyde d'éthylène. Les émissions d'oxyde d'éthylène provenant du stockage et du chargement sont proches de zéro si l'une ou l'autre des approches de contrôle est utilisée. Toutefois, un producteur annonce 39 te/a d'émissions d'oxyde d'éthylène provenant du stockage et du chargement lorsqu'on utilise un épurateur caustique pour le contrôle des émissions. En théorie, on peut obtenir des émissions nulles pour le stockage et le chargement lorsque le contrôle est effectué par recyclage ou épuration et incinération ou en brûlant à la torche pour l'oxydation de l'air et un épurateur humide pour l'oxydation de l'oxygène [Rentz, 1999 n° 114].

Un coût plutôt ancien pour la réduction du COV par incinération catalytique est de 333 dollars Canadiens / tonne de COV (avec une efficacité de réduction de 98 %) [EC VOC Task Force, 1990 n°116].

9.4.5 Émissions dans l'eau

9.4.5.1 Effluent liquide provenant de la section de récupération de l'oxyde d'éthylène

Lorsque l'eau est utilisée dans la section de récupération de l'oxyde d'éthylène comme un absorbant, l'oxyde d'éthylène est partiellement hydrolysé à l'éthylène glycol. Afin de réduire l'accumulation de glycols, un flux de drainage est utilisé. Ce flux est concentré en composés organiques, essentiellement en monoéthylène glycol, en diéthylène glycol et à un niveau plus important d'éthylène glycol, mais des quantités moindres de sels organiques.

La formation de glycol dans la section de récupération d'oxyde d'éthylène peut être réduite dans une certaine mesure en modifiant la température et/ou les conditions de la durée de résidence de l'absorbant contenant de l'oxyde d'éthylène. Le flux d'effluent peut également être acheminé dans une installation glycol (si elle est disponible) ou dans une unité dédiée à la récupération de la plupart des glycols et de recyclage (partiel) de l'eau dans le processus.

Le flux peut être traité dans un système de traitement biologique car l'oxyde d'éthylène dans les flux d'eaux résiduaires se biodégrade facilement. Même sans cette rapide biodégradation, l'oxyde d'éthylène subit une dégradation rapide par hydrolyse (dans des conditions neutres, l'oxyde d'éthylène à une demi-vie de 8 à 15 jours, en fonction de la température et sera encore réduite dans des conditions acides et alcalines).

9.4.5.2 Drainage d'eau

L'effluent combiné d'eau pour l'installation totale peut être réduit par des techniques similaires à celles décrites précédemment. Là encore, le flux peut être traité directement dans un système de traitement biologique.

9.4.6 Déchets

9.4.6.1 Catalyseur usé

Le catalyseur dans les réacteurs d'oxyde d'éthylène perd graduellement son activité et sa sélectivité et il est périodiquement remplacé. Le catalyseur d'oxyde d'éthylène usé se compose principalement d'argent métallique finement distribué sur un diluant solide (comme de l'alumine). La consommation dépend beaucoup du type de catalyseur utilisé (activité élevée/sélectivité élevée) et des conditions économiques locales (prix de l'éthylène par exemple).

De façon conceptuelle, la consommation du catalyseur d'oxyde d'éthylène (en termes d'oxyde d'éthylène produit) pourrait être réduite en faisant fonctionner le catalyseur pendant une longue durée avant le remplacement par un mélange frais. Toutefois, un ancien catalyseur perd graduellement sa sélectivité et le fonctionnement éventuel en continu du catalyseur n'est pas justifié. La perte en sélectivité implique également une hausse dans la production de dioxyde de carbone qui est un autre facteur environnemental qui ne plaide pas en la faveur d'une utilisation prolongée du catalyseur. On s'attend à ce que la consommation réduite du catalyseur continue au fur et à mesure que les travaux de développement du catalyseur permettront au taux de désactivation du catalyseur de progresser et augmenteront donc la durée de vie du catalyseur. Le catalyseur d'oxyde d'éthylène usé est envoyé à un sous-traitant extérieur pour la récupération de l'argent. Après récupération l'argent, le diluant inerte doit être éliminé.

9.4.6.2 Résidus liquides du glycol lourd

Les co-produits du processus de fabrication du monoéthylène glycol sont, par ordre décroissant, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol et les glycols lourds. Les produits de glycol séparés sont récupérés par fractionnement ultérieur. Le flux inférieur de la dernière colonne de l'unité de distillation du glycol contient des glycols d'éthylène à haute ébullition (glycols lourds). La composition de ce flux dépend de l'importance de la séparation des produits de glycols à faible ébullition. Les composés typiques sont le triéthylène glycol, le tétraéthylène glycol et les éthylènes glycols plus importants.

La quantité relative des glycols lourds formés dans l'unité de glycol peut être influencée dans une certaine mesure en variant la quantité d'eau. Le ratio d'oxyde d'éthylène dans le drainage du réacteur de glycol. Eau plus élevée : les ratios d'oxyde d'éthylène entraînent une co-production plus faible des glycols plus lourds, mais nécessitent davantage d'énergie pour la déshydratation du glycol. Les co-produits, le

diéthylène glycol et le triéthylène glycol sont en principe vendus et c'est la raison pour laquelle une réduction de la quantité des produits de glycol lourds n'est pas souhaitable. Des efforts ont été entrepris pour supprimer la formation de co-produits en utilisant un catalyseur dans la réaction de glycol, mais cette nouvelle technologie n'est pour l'instant pas commercialisable.

Le flux peut soit être vendu en l'état, soit fractionné pour produire des glycols purs marchands. La MTD consiste à vendre ce flux ou à optimiser la récupération de glycols afin de réduire le volume à éliminer.

9.4.6.3 Résidu liquide provenant de la section de récupération de l'oxyde d'éthylène

La fraction organique concentrée obtenue après déshydratation de l'effluent liquide de la récupération d'oxyde d'éthylène peut être distillée pour obtenir des glycols valorisables et des résidus lourds contenant des sels (destinés à la vente ou à l'incinération). Le flux peut également être vendu sans distillation.

9.5 Meilleures techniques disponibles

Comme décrite dans le chapitre 6, la MTD applicable à un procédé COGV particulier est toutefois déterminée en prenant en compte les trois niveaux des meilleures techniques disponibles, dans l'ordre de priorité suivant : MTD processus illustratif (s'il existe), MTD générique COGV et enfin toute MTD horizontale importante. Les techniques suivantes sont les MTD pour le processus illustratif de production oxyde d'éthylène/glycols d'éthylène.

9.5.1 Sélection du processus

Production de l'oxyde d'éthylène. L'oxydation directe de l'éthylène par l'oxygène pur est la MTD pour la production d'oxyde d'éthylène en raison de la faible consommation en éthylène et la faible libération de gaz. La conversion d'une unité à base d'air en une unité alimentée par de l'oxygène est une modification importante, nécessitant des investissements importants et de ce fait ne peut pas être considéré comme une MTD.

Production de l'éthylène-glycol. Le processus se base sur la réaction d'hydrolyse de l'oxyde d'éthylène. La MTD consiste à optimiser les conditions de réaction afin de maximiser la production de glycols désirés tout en réduisant la consommation d'énergie (essentiellement de la vapeur).

9.5.2 Consommation de matière première et d'énergie

On peut difficilement établir les taux de performance des MTD concernant la consommation d'énergie dans les installations d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol car ils dépendent de la capacité du site à fournir (ou récupérer) de l'énergie et du mélange produit (ratio oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol) de l'unité de production.

La consommation de matières premières et les importations/exportations d'énergie dépendent essentiellement de la sélectivité du catalyseur d'oxyde d'éthylène. Une sélectivité plus élevée du catalyseur entraînera une utilisation plus faible de matières premières, mais également des consommations énergétiques plus élevées (ou des exportations énergétiques plus faibles en fonction des tailles relatives des sections d'oxyde d'éthylène et d'éthylène glycol de l'installation) car moins d'énergie sera récupérée de la combustion de l'éthylène. Toutefois, les avantages résultant de la consommation réduite des matières premières compensent les inconvénients de la consommation énergétique accrue. Ainsi la diminution de la consommation énergétique (ou une exportation d'énergie plus importante) ne peut être considérée comme une MTD.

La MTD consiste à maximiser la sélectivité du processus en utilisant des catalyseurs à oxydation efficace et en optimisant les paramètres du processus en relation avec les contraintes issues de la conception de l'usine, les conditions locales du site et les débouchés économiques/commerciaux à déterminer pour le CO₂ produit.

La MTD consiste à optimiser l'intégration de chaleur en interne entre les unités de production d'oxyde d'éthylène et d'éthylène glycol et en externe entre le complexe oxyde d'éthylène/éthylène glycol et les structures voisines.

9.5.3 Conception de l'installation

Les propriétés chimiques de l'oxyde d'éthylène impliquent que plusieurs techniques sont recommandées aux industriels pour empêcher la perte de confinement et donc l'exposition professionnelle à l'oxyde d'éthylène. La mise en œuvre de ces techniques entraîne simultanément un rejet minimum d'oxyde d'éthylène dans l'environnement et est également la MTD pour la protection de l'environnement.

La MTD pour le traitement des gaz de purge provenant d'un fonctionnement normal et contenant des composés organiques est d'utiliser un système de récupération ou un traitement des gaz de purge (réseau de gaz de combustion, torche, épurateur par exemple) pour permettre des émissions $< 5 \text{ mg OE/Nm}^3$. Une telle option n'est pas adaptée au dégazage d'urgence qui, en raison des flux importants, surchargeraient le dispositif de contrôle de la pollution.

En plus de la MTD générique décrite dans la section 6.3, la MTD visant à prévenir les émissions fugitives de la production d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol prend compte les éléments suivants :

- * des systèmes d'étanchéité élevée pour les joints de pompes, de compresseurs et de valves
- * choix de matériaux appropriés de joints toriques et de garnitures
- * nombre de raccords à brides aussi réduit que possible.

La MTD pour l'absorption d'eau pauvre en oxyde d'éthylène (oxyde d'éthylène sec provenant de la partie inférieure de l'unité de stripping) est le refroidissement indirect. Si le refroidissement est effectué dans des tours de refroidissement ouvertes, la MTD consiste à réduire les émissions de COV en réduisant par exemple la teneur organique de l'eau d'absorption pauvre en oxyde d'éthylène.

Pour la MTD concernant les installations de stockage et de chargement, reportez-vous à la Section 6.3. Pour le stockage et le chargement d'oxyde d'éthylène/d'éthylène glycol, une attention particulière doit être donnée pour :

- * éviter toute entrée d'air ou d'impuretés susceptible de réagir dangereusement avec l'oxyde d'éthylène
- * empêcher les fuites et empêcher la pollution des sols/de l'eau causée par les fuites.
- * Mise en place d'un système de retour de vapeur sur un camion d'oxyde d'éthylène ou un wagon ferroviaire pour réduire les flux gazeux, ce système nécessite un traitement supplémentaire, par exemple, par un laveur à eau.

9.5.4 Émissions dans l'air

Dégazage du dioxyde de carbone

La MTD pour le dégazage du dioxyde de carbone consiste à réduire le dioxyde de carbone, le méthane et l'éthylène par :

- * réduction de la génération du dioxyde de carbone au niveau de chaque étape de réaction en appliquant un catalyseur d'oxydation à haut rendement
- * suppression du méthane et de l'éthylène de la solution de carbonate gras avant d'acheminer cette solution dans l'unité de stripping du dioxyde de carbone.
- * suppression du méthane et de l'éthylène du dégazage du dioxyde de carbone par la mise en place d'une unité d'oxydation thermique ou catalytique.

Dans la mesure du possible, la récupération du dioxyde de carbone et son utilisation comme un produit fait partie des MTD.

Dégazage des gaz inertes

La MTD pour les gaz inertes dans le **processus à l'oxygène** est le transfert dans un système de gaz de combustion pour la valorisation énergétique dans, , une chaudière par exemple . Dans les installations où il y a un excès d'énergie et où il n'y a pas de débouchés pour la réutilisation énergétique, la MTD pour les gaz inertes peut être le brûlage à la torche. Dans des conditions optimales, le gaz de combustion ou les systèmes de torches peuvent en principe réduire les niveaux d'émissions d'oxyde d'éthylène à moins de $1 \text{ mg d'oxyde d'éthylène/Nm}^3$ (moyenne horaire).

La MTD pour les gaz inertes quittant la récupération d'oxyde d'éthylène dans le processus à l'air consiste à transférer ces gaz dans un second réacteur d'oxydation (où la plupart de l'éthylène résiduel sera converti en oxyde d'éthylène), puis dans un second absorbeur (collectant l'oxyde d'éthylène sous forme de solution aqueuse). Les gaz inertes purifiés peuvent alors être émis dans l'atmosphère.

Les gaz de purge contenant de l'oxyde d'éthylène

La MTD pour traiter l'oxyde d'éthylène contenant des gaz de purge est la suivante :

- * pour les gaz de purge ayant une faible teneur en méthane et en éthylène : traitement par lavage à l'eau et décharge à l'atmosphère. La MTD et le niveau d'émission associé : lavage < 5 mg OE/Nm³ (moyenne horaire).
- * pour gaz de purge ayant une teneur importante en méthane et en éthylène, : traitement par lavage à l'eau et recyclage dans le procédé. L'utilisation de la technique de recyclage (qui ne génère aucune émission dans l'atmosphère) se justifie au cas par cas par une analyse coût/bénéfice.
- * les techniques de minimisation telle qu'assurer l'équilibrage des pressions et le retour des vapeurs dans les opérations de stockage et de chargement.

La MTD pour les autres flux de gaz de purge qui se produisent dans certaines installations consiste à les diriger vers un système de gaz de combustion ou un système de torche commun pour la destruction totale des substances organiques.

La MTD pour réduire les émissions fugitives est concomitante avec la réduction de l'exposition de l'opérateur à l'oxyde d'éthylène. Les valeurs limites d'OE dans l'air ambiant < 1 ppm d'oxyde d'éthylène (1,8 mg/Nm³) pour une exposition de 8 heures par jour .. Les mesures permettant de réduire les émissions fugitives sont traitées de façon générique dans la Section 6.3.

9.5.5 Émissions dans l'eau

La meilleure technique disponible consiste à rattacher les flux d'effluents d'eau polluée à une usine de traitement :

- * le flux du drainage d'eau (emanant de l'ensemble de l'unité oxyde d'éthylène/éthylène glycol)
- * l'eau de colmatage provenant des pompes, s'il est n'est pas recyclée dans le processus
- * l'eau de nettoyage provenant des opérations de maintenance.

La MTD permettant de réduire le flux et/ou la teneur organique de l'eau de drainage consiste à la concentrer les flux contributifs avec récupération d'un flux très chargé en matière organique (destiné à la vente ou à l'incinération).

La meilleure technique disponible pour le flux d'effluents chargés consiste à les transférer dans vers une usine de traitement biologique, centralisée ou externe pour tirer profit de la haute biodégradabilité des polluants organiques (essentiellement des glycols). L'application de la MTD permet d'atteindre un niveau d'émissions de 10-15 g de COT par tonne d'oxyde d'éthylène en sortie de réacteur (en se basant sur un taux de réduction organique de 90 %).

9.5.6 Sous-produits et déchets

Production de l'oxyde d'éthylène La meilleure technique disponible pour réduire la production de sous-produits consiste à optimiser les conditions de réaction d'oxydation. La meilleure technique disponible pour réduire le CO₂ généré par la production d'oxyde d'éthylène consiste à réduire sa formation en utilisant des catalyseurs plus efficaces ou le vendre ou le réutiliser (après purification) en fonction des conditions locales. La meilleure technique disponible des autres sous-produits principaux (éthylène glycol) est la valorisation ou la commercialisation.

La MTD pour le catalyseur d'oxyde d'éthylène usé est d'optimiser la durée de vie du catalyseur, puis, en fin de vie, de récupérer l'argent qu'il contient avant d'éliminer le substrat (par exemple, par mise en décharge).

production de l'éthylène glycol. La meilleure technique disponible pour les sous-produits du glycol lourd consiste à réduire leur formation en optimisant les conditions d'hydrolyse (excès d'eau par exemple) ou maximisant leur récupération pour revente.

9.6 Technologies en cours de développement

La seule technique en cours de développement identifiée par l'exercice d'échange d'informations est que le traitement membranaire des eaux résiduaires a été testé [SEPA, 2000 n°76].

10 PROCÉDÉ EXEMPLAIRE : FORMALDÉHYDE

10.1 Informations générales

Propriétés. Le formaldéhyde est présent dans la nature et représente un produit intermédiaire essentiel dans le métabolisme des cellules mammaliennes. Il est relâché dans l'atmosphère suite à la combustion et à la décomposition de matières organiques. Le formaldéhyde gazeux est fortement irritant pour les yeux, le nez et les muqueuses à des concentrations très faibles. Certaines pratiques ont donc été développées pour limiter l'exposition des personnes en milieu professionnel. Le formaldéhyde est toxique et susceptible d'être cancérigène à hautes concentrations, mais l'effet fortement irritant signifie que l'exposition des humains à de fortes concentrations est peu probable. Le formaldéhyde présente un risque modéré d'incendie et est explosif à l'air dans une gamme de 7 – 72 % v/v [Ullmann, 1998 n°80]. Le formaldéhyde est soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques.

Usages. Le formaldéhyde (CH_2O) est une substance chimique organique de base importante et est fréquemment utilisée dans la fabrication de nombreux produits, soit sous forme de polymères 100 % de formaldéhyde, soit comme produit de réaction avec d'autres produits chimiques. Le formaldéhyde sert à produire [CEFIC, 2000 n°81] :

- * une grande variété de résines par réaction du formaldéhyde avec le phénol, l'urée, la mélanine, l'alcool furfurylique ou le résorcinol. Les produits de résine servent comme colles, agents liants, substances adhésives, peintures, revêtements, isolants et matières de scellement.
- * le formaldéhyde est l'une des charges d'alimentation dans la production de diisocyanate de méthyle servant à produire des polyuréthanes (pour mousses, cuir synthétique et plastiques industriels).
- * le polyoxyméthylène est un polymère de formaldéhyde à 100 % servant de plastique industriel (pour les liens pour skis, les roues dentées ou les articles de cuisine par exemple).
- * les peintures et revêtements solubles à l'eau utilisent des polyols au formaldéhyde.
- * les liquides et graisses hydrauliques à base d'ester de polyol servent dans le secteur de l'aéronautique.
- * les secteurs de la pharmaceutique et de l'alimentation humaine et animale utilisent des produits intermédiaires de formaldéhyde (comme la provitamine B3).
- * les agents chélateurs tels que l'EDTA et le NTA sont utilisés dans les produits agricoles, les détergents, les savons, les agents de nettoyage, l'industrie alimentaire, l'industrie minière, l'industrie des pulpes et du papier, la galvanoplastie, le textile.

Capacité de production. La capacité totale européenne de production pour le formaldéhyde est de 3100 kt/an (Tableau 10.1). Par comparaison, la capacité de production en Amérique du Nord est de 2000 kt/an et, en Extrême-Orient, de 1800 kt/an. En 1998, les pays de l'UE produisaient 2500 kt (c'est-à-dire, 83 % de leur capacité). La production européenne a crû de 3 % par an au cours des dix dernières années et il est prévu qu'elle croisse de 2 % par an dans les années à venir [CEFIC, 2000 n°81].

Pays	Nb d'unités industrielles	Capacité de production (kt/an comme produit à 100 %)
Autriche	1	110 ⁽¹⁾
Belgique	6	160
Danemark	1	40
Finlande	2	60
France	5	140
Grèce	1	< 10
Pays-Bas	6	325
Allemagne	11	1030
Italie	14	510
Portugal	3	50
Espagne	7	240
Suède	3	150
R.U.	8	200
Total UE	68	3020
Norvège	2	70
Suisse	1	< 10
Total Europe de l'Ouest	71	3100

1. L'Autriche annonce que son installation a maintenant une capacité annuelle de 91 kilotonnes.

Tableau 10.1 : Capacité européenne de production de formaldéhyde

[CEFIC, 2000 n°81]

Facteurs économiques. Les coûts de production du formaldéhyde dépendent de la taille et de l'emplacement de l'installation et de l'intégration ou non de celle-ci au sein d'un complexe de production chimique. Les coûts d'investissement dépendent de la taille de l'usine et du choix des technologies. Les coûts énergétiques sont normalement faibles du fait que le procédé exothermique produit de la vapeur d'exportation et seul le coût de la consommation d'électricité doit être pris en compte. Le coût de production du formaldéhyde est dominé par le prix de la charge d'alimentation, à savoir le méthanol, et le prix des deux substances chimiques est donc étroitement lié. Les prix du méthanol sont fonction des facteurs liés à la demande, par exemple la consommation de MTBE en gasoil et les capacités internationales de fourniture de ce produit. En 1995, un déséquilibre mondial entre l'offre et la demande a entraîné une augmentation rapide du prix du méthanol (Tableau 10.2). Le prix du méthanol ne suit pas nécessairement le cycle commercial des produits pétrochimiques, de sorte que les facteurs économiques des procédés au formaldéhyde présentent un certain détachement par rapport à l'industrie pétrochimique.

	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Trimestre 1	210	290	225	200	285	815	225	288	330
Trimestre 2	210	350	215	190	320	270	225	344	250
Trimestre 3	210	285	170	190	440	250	225	330	205
Trimestre 4	235	240	170	220	675	225	247	330	195
Moyenne	216	291	195	200	430	390	231	323	245

Tableau 10.2 : Prix contractuels du méthanol en Europe du nord-ouest (DM/t)

– Source : Platts [CEFIC, 2000 n°81]

On estime [Environment Agency (E&W), 1998 n°1] que, en 1997, une usine typique en Europe occidentale produisant 50 kt/an de 37 % de formaldéhyde avait un coût en capital de 11 M £. Avec des coûts variables de 38 £/tonne (coût du méthanol, moins un petit crédit pour la vapeur) et des coûts fixes de 20 £/tonne, le coût effectif de production était d'environ 60 £ par tonne. Une marge typique de coût effectif pour le formaldéhyde est d'environ 20-35 £ par tonne (solution à 37 %). Une grande partie de la consommation de formaldéhyde se fait dans des unités intégrées en aval ou sur des contrats à long terme de sorte que les prix de transfert dépendent de la négociation dans chaque cas. Les achats à grande échelle de formaldéhyde correspondent souvent à une formule tarifaire incluant le prix du méthanol.

Le CEFIC a estimé [CEFIC, 2000 n°81] que, si une usine de taille moyenne de formaldéhyde emploie directement 10 à 20 personnes, alors les 70 établissements européens emploient environ 1 000 personnes. À cela, il faut ajouter la main d'œuvre indirecte requise pour la gestion, l'entretien et le support technique.

10.2 Procédés et techniques appliqués

Dans le passé, le propane, le butane, l'éthylène, le propylène, le butylène et les éthers ont tous été utilisés comme matériaux initiaux pour la production de formaldéhyde, mais aucun d'eux ne l'est plus maintenant [Wells, 1991 n°60]. Aujourd'hui, le formaldéhyde est obtenu à partir de méthanol par oxydation catalytique par insuffisance d'air (procédé argenté) ou excès d'air (procédé à l'oxyde). D'autres options existent pour modérer le procédé à l'argent pour conversion totale ou partielle du méthanol. La capacité européenne de production de formaldéhyde est divisée plus ou moins également entre les méthodes à l'argent et à l'oxyde.

Le méthanol est la principale matière première pour les deux procédés et il est soit produit sur place, soit importé (par bateau, par péniche, par rail ou par camion). En raison de son inflammabilité, le méthanol est stocké sous pression atmosphérique à l'air ou à l'azote. Les seules autres matières brutes auxiliaires sont :

- * l'air utilisé pour oxyder le méthanol (dans les deux procédés)
- * l'eau de procédé déminéralisée pour absorber le formaldéhyde (qui part avec le produit commercial) et générer de la vapeur
- * alternativement, de très petites quantités d'hydroxyde de sodium sont injectées dans l'étape d'absorption du procédé à l'oxyde et sortent avec le produit commercial

Le formaldéhyde est offert en commerce sous forme de solutions aqueuses de 37 à 50 % ("formaline"). Les diverses concentrations de formaldéhyde sont stockées dans des réservoirs à pression atmosphérique.

10.2.1 Procédé à l'argent (avec conversion totale de méthanol)

Le procédé à l'argent est une déshydrogénation oxydative du méthanol à l'air sur un catalyseur cristallin à l'argent. Dans une première étape, le méthanol est déshydrogéné (équation 1), puis il y a combustion secondaire d'hydrogène (équation 2) résultant en une réaction globale indiquée dans l'équation 3.



Le procédé pour la conversion totale du méthanol consiste en quatre principales opérations unitaires, à savoir : vaporisation de méthanol, conversion catalytique du méthanol en formaldéhyde, absorption de formaldéhyde et contrôle d'émission (comme indiqué en figure 10.1)

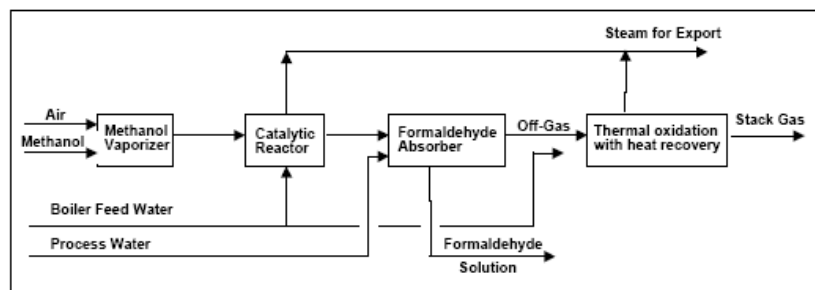


Figure 10.1 : Diagramme relatif au procédé à l'argent
[CEFIC, 2000 n°82]

10.2.1.1 Vaporisation de méthanol

L'alimentation en méthanol se fait par le bas d'une colonne de vaporisation et le produit est ensuite dilué par un mélange de méthanol et d'eau. Le mélange méthanol/eau est chauffé et passe en haut de la colonne de vaporisation avec l'eau de l'épurateur en haut de la colonne d'absorption. La chaleur requise pour l'évaporation du mélange méthanol/eau est assurée par des échangeurs thermiques qui sont reliés au système d'absorption et de conversion catalytique. Globalement, l'alimentation de la colonne de vaporisation est d'environ 40 % d'eau et de 60 % de méthanol.

L'air frais de procédé pénètre au fond de la colonne de vaporisation et passe à contre-courant vers le mélange liquide descendant de méthanol/eau. Un mélange gazeux de méthanol et d'air est formé par action de désorption et de vaporisation. Le mélange gazeux riche en méthanol contient suffisamment de méthanol, d'azote et d'eau pour être suffisamment au-dessus de la limite supérieure d'explosion. Après être passé dans un système de désembuage, le mélange gazeux est surchauffé à la vapeur afin de prévenir toute condensation partielle au-dessus du lit de catalyseur d'argent.

10.2.1.2 Conversion catalytique du méthanol

Le réacteur catalytique contient un lit activé à l'argent avec des couches de cristaux d'argent d'une gamme définie de tailles de particules sur un plateau perforé. La durée de vie du catalyseur, normalement de 3 à 9 mois, dépend d'un certain nombre de conditions de service. Le catalyseur appauvri peut être totalement recyclé. Juste en dessous du lit activé, on trouve un réchauffeur d'eau produisant de la vapeur et refroidissant simultanément les gaz de réaction à une température correspondant à celle de la vapeur sous pression. Un refroidisseur additionnel de gaz réduit la température du gaz de réaction à environ 85 °C.

Pour minimiser la suroxydation du méthanol et la décomposition du formaldéhyde en monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et hydrogène, le temps de séjour est très court (< 0,1 secondes). La réaction

a lieu à une pression légèrement élevée et à des températures de 650 à 700 °C. L'eau est injectée pour réguler la température de réaction et étendre la vie du catalyseur. Les usines produisant des concentrations plus élevées de formaldéhyde ne peuvent pas injecter d'eau pour réguler la température en raison de la dilution du produit final et la température, par contre, est contrôlée par le rapport air/méthanol. Des traces de formiate de méthyle et d'acide formique se forment également, mais les réactions collatérales sont minimisées par l'utilisation d'un dispositif de refroidissement rapide. Le procédé est exécuté au dessus de la limite supérieure d'explosion (en contraste au procédé à l'oxyde). Le rendement du formaldéhyde est dans une fourchette de 87 à 90 mol % et dépend fortement de la température. La conversion du méthanol et la sélectivité du formaldéhyde sont optimisées par la sélection soignée et le contrôle approprié de la température, de l'agent catalytique, du rapport méthanol/oxygène, l'addition d'eau et le refroidissement du gaz de réaction.

10.2.1.3 Absorption du formaldéhyde

Le gaz de réaction refroidi entre dans une colonne d'absorption chemisée à étages multiples et est mis en contact à contre courant avec des solutions aqueuses de formaldéhyde dont les concentrations diminuent d'un étage à l'autre. La chaleur en excès du premier circuit d'absorption est souvent utilisée pour préchauffer l'alimentation en méthanol/eau dans la colonne d'évaporation de méthanol dans un échangeur thermique de récupération. Dans l'étape finale d'absorption, le gaz est épuré à contre-courant avec de l'eau déminéralisée. La concentration dans la première étape d'absorption peut être contrôlée à une concentration de 40 à 60 % p/p de formaldéhyde, comme requis par les spécifications finales de produit. Le formaldéhyde de produit contient jusqu'à 1,5 % p/p de méthanol et sert d'agent de stabilisation pour prévenir la polymérisation.

10.2.1.4 Contrôle d'émission

Les gaz de réaction évacués contiennent environ 18 – 23 % d'hydrogène et ont une valeur calorifique qui les rendent susceptibles d'incinération thermique avec récupération d'énergie soit dans un oxydant thermique spécialisé, soit dans un moteur à gaz (avec production d'énergie), soit dans une chaudière conventionnelle (voir 10.4.5.1).

10.2.1 Procédé à l'argent (avec conversion partielle de méthanol)

Le procédé à l'argent peut aussi être réalisé de sorte à donner une conversion partielle de méthanol (environ 80 %) en utilisant du méthanol avec seulement de petites quantités d'eau (Figure 10.2). La réaction sur le catalyseur à l'argent a lieu à la température légèrement plus basse de 590 à 650 °C, mais encore une fois, avec du méthanol à un niveau considérablement supérieur à la limite supérieure d'explosion. La principale différence est que la solution du procédé du dispositif d'absorption contient du méthanol en excès et est alimentée dans une colonne de distillation à vide dans laquelle le méthanol est séparé et recyclé dans le vaporisateur. Au fond de la colonne de distillation, on obtient un produit contenant environ 62 % de formaldéhyde et jusqu'à 1,5 % de méthanol. Les gaz évacués du procédé sont brûlés pour générer de la vapeur (environ 1,5 t de vapeur / t de formaldéhyde) soit dans un incinérateur spécialisé, soit dans une centrale de production d'énergie.

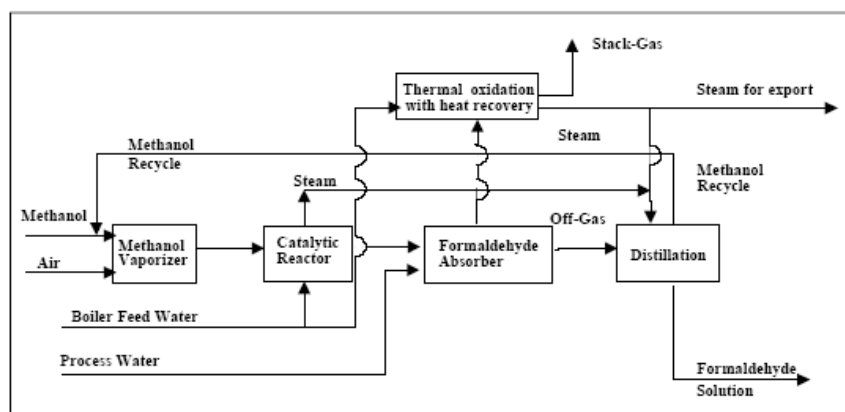
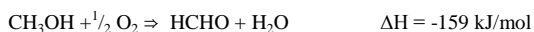


Figure 10.2 : Diagramme relatif à la conversion partielle dans le procédé à l'argent [CEFIC, 2000 n°82]

10.2.3 Procédé à l'oxyde

Dans le procédé à l'oxyde (« Formox »), la formation de formaldéhyde se fait par oxydation directe du méthanol avec excès d'air sur un catalyseur à l'oxyde de métal selon la formule suivante :



Le procédé donne un rendement élevé de formaldéhyde sur un passage unique ainsi qu'une conversion de méthanol au-dessus de 99 mol %, rendant superflue la récupération du méthanol à partir du produit final. Le rendement effectif du formaldéhyde est dans la gamme des 91-94 mol % de la valeur théorique. Le procédé peut être divisé en quatre opérations unitaires principales (comme l'indique la Figure 10.3) : vaporisation au méthanol, conversion catalytique du méthanol en formaldéhyde, absorption de formaldéhyde et incinération catalytique des émissions.

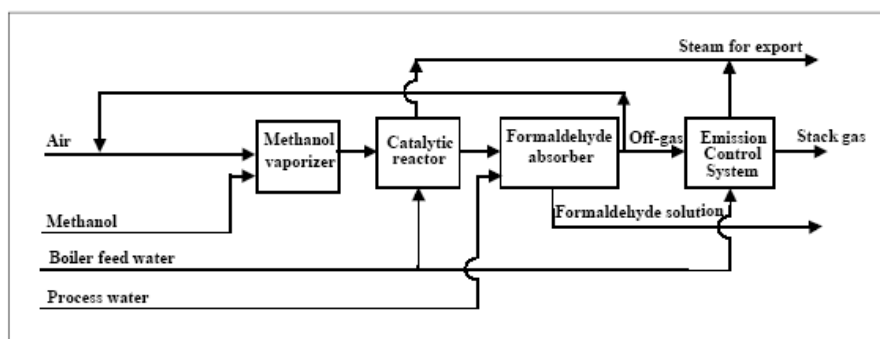


Figure 10.3 : Diagramme relatif au procédé à l'oxyde [CEFIC, 2000 n°82]

10.2.3.1 Vaporisation de méthanol

L'air frais est mélangé à l'air recyclé de la tour d'absorption et alimenté dans le vaporisateur / pré-réchauffeur. Le méthanol pur est soumis à une procédure de vaporisation éclair dans le flux gazeux, le plus souvent en utilisant la chaleur générée dans le procédé. Le rapport méthanol/air est contrôlé afin de maintenir une alimentation sûre et précise de l'atmosphère d'oxydation souhaitée. Un contenu élevé de méthanol est possible du fait que la concentration en azote dans le gaz de recyclage est élevée, assurant ainsi une atmosphère avec un excès d'air et en deçà de la limite inférieure d'explosion (contrairement au procédé à l'argent qui est réalisé au dessus de la limite supérieure d'explosion).

10.2.3.2 Conversion catalytique du méthanol en formaldéhyde

L'oxydation du méthanol est une réaction exothermique qui a lieu sur un catalyseur d'oxyde solide à pression atmosphérique et à 300 – 400 °C. Le catalyseur est un mélange intime de molybdate ferrique et d'oxyde d'anhydride de molybdène, mais les performances peuvent être améliorées par de petites quantités d'autres oxydes métalliques. Les activateurs à l'acide chromique ne sont plus utilisés en Europe pour améliorer l'action de catalyse en raison de leur nature cancérigène. Le catalyseur est régénéré simultanément avec l'oxygène atmosphérique et a une durée de vie normale de 10 à 18 mois.

Le mélange gazeux entrant dans les tubes de réacteur est préchauffé par fluide caloporteur. Le système de fluide caloporteur peut être du sel fondu ou un fluide thermique bouillant (dans ce cas, le système fonctionne comme siphon thermique à travers l'enveloppe de réacteur / générateur de vapeur et aucun dispositif de circulation forcée n'est requis).

Lorsque le gaz atteint le catalyseur, la réaction commence et la chaleur se développe. Les produits dérivés de réaction sont de très petites quantités d'oxyde de méthyl, de monoxyde de carbone et d'acide formique. Pour promouvoir un bon transfert thermique, la partie supérieure (et parfois, inférieure) des tubes est chargée avec des anneaux inertes. Le fluide caloporteur (HTF) remplit l'enveloppe du réacteur

et élimine la chaleur de réaction. Avant que le gaz de réaction ne pénètre dans la tour d'absorption, le gaz fait l'objet d'un échange thermique visant à réduire la température du gaz d'entrée dans l'absorbeur et produire de la vapeur.

10.2.3.3 Absorption de formaldéhyde

Le gaz de réaction refroidi entre par le fond d'une tour d'absorption composée de plusieurs sections différentes afin d'obtenir une efficacité d'absorption maximale. L'alimentation en eau de procédé se fait par le haut de l'absorbeur et va à contre-courant du flux gazeux à un débit qui est fonction de la concentration souhaitée de formaldéhyde dans le produit fini. La chaleur de l'absorption est éliminée par refroidissement interne et externe. Une partie de la chaleur est utilisée dans le procédé afin d'optimiser l'utilisation de l'énergie dans l'installation.

Selon l'application, on obtient des solutions de formaldéhyde de 37 à 60 % p/p. La conversion du méthanol étant très efficace, les niveaux de méthanol dans le produit du formaldéhyde peuvent être aussi faible que 0,2-0,3 % p/p. Comme pour tous les procédés au formaldéhyde, le contenu en méthanol peut encore être réduit par distillation (avec recyclage du méthanol dans le réacteur).

Les gaz évacués de l'absorbeur contiennent des traces de méthanol inaltéré, de monoxyde de carbone, d'oxyde de méthyl et de formaldéhyde. Une partie du flux des gaz évacués est recyclée dans le procédé et le reste est envoyé vers un incinérateur catalytique.

10.2.3.4 Incinération catalytique des émissions

Les gaz d'échappement de l'absorbeur ne sont pas directement combustibles dans un incinérateur du fait que le procédé à l'oxyde est une réaction d'oxydation complète et que les gaz d'échappement ont une faible concentration en matières organiques. Les gaz d'échappement sont donc oxydés sur un lit catalytique avec un catalyseur en métal noble. La réaction exothermique peut produire de la vapeur dans un générateur de vapeur intégré et il préchauffe aussi les gaz évacués de l'absorbeur avant qu'ils n'entrent dans l'incinérateur (voir 10.4.5.1). La rentabilité de la production de vapeur est contrôlée au cas par cas.

10.3 Niveaux de consommation et d'élimination

10.3.1 Matières premières et énergie

Toutes les procédures de production de formaldéhyde sont des producteurs nets de vapeur résultant de la réaction exothermique. Il existe un lien très fort entre la consommation de méthanol et le taux de production de vapeur. Les principales pertes de méthanol proviennent des réactions de suroxydation (produisant du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone), mais ces réactions sont bien plus exothermiques que la réaction produisant du formaldéhyde. Par conséquent, lorsque davantage de méthanol est soumis à combustion pour produire du monoxyde ou du dioxyde de carbone, davantage de chaleur est générée et davantage de vapeur produite, mais le rendement en méthanol est plus bas [CEFIC, 2000 n°87]. Les diverses options sont indiquées au Tableau 10.3 pour la production de 1 tonne de formaldéhyde à 100 % par différentes méthodes.

	Procédé Argent- Conversion totale du méthanol	Procédé Argent- Conversion partielle du méthanol	Procédé à l'oxyde
Rendement Méthanol (%)	87 - 90	87 - 90	91 - 94
Consommation de méthanol (kg / tonne de formaldéhyde 100 %)	1185 - 1226	1185 - 1226	1135 - 1170
Exportation vapeur nette (tonnes / tonne de formaldéhyde 100 %)	2,6 ⁽¹⁾	0,4	2,0
Consommation électrique (combustion de gaz évacués comprise) (kWh : tonne de formaldéhyde 100 %)	100	100	200 - 225

Remarque 1 : Environ 45 % de ce chiffre résulte de la combustion des gaz évacués

Tableau 10.3 : Compromis entre rendement, sortie de vapeur et consommation d'électricité [CEFIC, 2000 n°87]

Le procédé à l'argent consomme normalement plus de méthanol que le procédé à l'oxyde. La portée de cette différence dépend du prix du méthanol et est en partie compensée par le taux plus élevé de production de vapeur. En termes d'utilisation d'énergie, le procédé à l'argent présente une consommation modérée en électricité parce qu'il fonctionne à une pression proche de la pression atmosphérique et les volumes gazeux moindres permettent d'utiliser des soufflantes plus petites. La consommation d'électricité dans le procédé à l'oxyde est plus élevée parce que le gaz de procédé est pauvre en méthanol et le contenu en air du gaz circulant est plus élevé, ce qui entraîne des volumes plus élevés de gaz.

10.3.2 Émissions dans l'air

Dans le **procédé l'argent**, la source primaire d'émissions du procédé de production de formaldéhyde provient de la purge de gaz de l'absorbeur secondaire. La tour de fractionnement du produit (colonne de distillation) est une autre source possible d'émission de formaldéhyde, mais la plupart des producteurs alimentent les gaz de la tour de fractionnement vers l'absorbeur avant évacuation. Des émissions de formaldéhyde se présentent également au démarrage de l'installation, mais les événements liés à la mise en service sont minimisés parce que les installations de production de formaldéhyde, fonctionnent normalement continuellement aux conditions nominales afin d'assurer les meilleurs rendements. Cela réduit les coûts de fermeture / mise en service et minimise la concentration d'acide formique dans les réservoirs de stockage de formaldéhyde. On utilise diverses procédures de démarrage, mais les gaz de réaction sont toujours acheminés vers la colonne d'absorption. Le débit d'alimentation du réacteur varie au fur et à mesure des progrès de la mise en service. Au départ, le réacteur produit principalement du CO et de la vapeur d'eau mais, au fur et à mesure que la température augmente, le rendement en formaldéhyde augmente, augmentant dans le même temps la quantité de formaldéhyde dans les gaz d'évacuation [Rentz, 1999 n°114].

Le **procédé à l'oxyde** fonctionne en deçà de la limite d'explosion du méthanol avec un excès d'air, ce qui donne des conditions de réacteur stables lors du démarrage. Par conséquent, aucune ventilation n'est requise et aucune émission intermittente de démarrage ne se produit. Les émissions de procédé de formaldéhyde résultent des gaz d'évacuation de l'absorbeur de produit. La composition des émissions et

les débits sont fonction du pourcentage du gaz d'absorbant recyclé. En recyclant une partie du gaz d'évacuation pauvre en oxygène, la concentration en oxygène dans le mélange d'alimentation du réacteur peut être réduite, rendant possible d'augmenter la concentration de méthanol sans former de mélange explosif. Cela réduit le volume des gaz de réaction et, donc, réduit le taux d'émission de formaldéhyde à partir de l'absorbant [Rentz, 1999 n°114].

Dans les procédés à l'argent et à l'oxyde, les gaz évacués de la colonne d'absorption de formaldéhyde sont les seuls flux de gaz de refoulement continus. Sa composition avant et après le traitement (incinération thermique ou catalytique) est indiquée dans le Tableau 10.4.

		Procédé à l'argent	Procédé à l'oxyde
Avant traitement	Volume gazeux (Nm ³ /t formaldéhyde 100 %)	1500 - 1700	2300 - 2400
	Azote & argon (% v/v)	65 - 75	91 - 93 %
	Hydrogène (% v/v)	18 - 23	-
	Oxygène (% v/v),	-	5 - 7
	Dioxyde de carbone (% v/v)	4	-
	Formaldéhyde	0,04 – 1,6 kg/t formaldéhyde	150 – 700 mg/Nm ³ (9 % de tous les COV)
	Méthanol (kg/t formaldéhyde)	6 - 8	500 – 2000 (18 % de tous les COV)
	Monoxyde de carbone	10 – 14 kg/t formaldéhyde	10 – 20000 (1) mg/Nm ³
	Oxyde de méthyl		6 – 10000 (73 % de tous les COV)
	Autres composants	Eau, formiate de méthyle	Dioxyde de carbone
Après traitement (2)	Volume gazeux (Nm ³ base sèche/t formaldéhyde 100 %)	2200	2300 - 2400
	CO (mg/Nm ³)	50 - 150	20 - 50
	CO (kg / tonne formaldéhyde 100 %)	0,1 – 0,3	0,05 à 0,1
	NOx (comme NO ₂)	150 - 200 mg /Nm ³ 0,3 – 0,45 kg par tonne formaldéhyde 100 %	Pratiquement nul (50 mg/m ³ max.)
	Formaldéhyde		0,0004 kg/t produit. 0,15 mg/m ³ (valeur limite TA Luft < 5 mg/Nm ³)
	Oxyde de méthyl		< 50 mg/Nm ³
	Méthanol		< 15 mg/Nm ³
	COV comme carbone total		0,6 mg/m ³ 0,0016 kg/t produit
	Poussières		0,2 mg/m ³ 0,0005 kg/t produit
Généralités : Les données CEFIC ne mentionnent aucune condition de référence pour les concentrations de gaz, mais elles supposent une base sèche à température et pression normales. Les intervalles d'échantillonnage et la concentration d'oxygène après oxydation sont inconnus.			
(1) Une teneur élevée en CO peut indiquer une contamination du catalyseur. Bien que le chiffre soit extrême, le système de contrôle d'émission (l'incinérateur par exemple) peut avoir à le gérer.			
(2) Le traitement est thermique pour le procédé à l'argent, catalytique pour le procédé à l'oxyde.			

Tableau 10.4 : Flux d'air de refoulement avant et après traitement
[CEFIC, 2000 n°87] [EC VOC Task Force, 1990 n°116] [Environment Agency (E&W), 1998 n°1] [UBA (Germany), 2000 n°91]

D'autres émissions peuvent résulter de la respiration et de fuites liées aux conditions de stockage. Les données relatives aux émissions sont données dans le Tableau 10.5 et, pour les usines néerlandaises et suédoises de formaldéhyde, dans les Tableaux 10.6 et 10.7.

	Facteur d'émission pour évacuations de stockage (g/t produit)	
	Avant traitement	Après traitement
Stockage – procédé à l'argent	30	3 (avec épurateur) 0,6 (avec oxydation thermique)
Stockage – procédé à l'oxyde	30	3 (avec épurateur)
Manutention – les deux procédés	10	0,4 (récupération de vapeur)

Tableau 10.5 : Émissions COV de stockage et manutention de formaldéhyde
[Rentz, 1999 n°114]

	Source	Type	Facteur d'émission (kg / tonne de produit)		Concentration (mg/Nm ³)	
Procédé à l'argent	Incinérateur thermique	Ponctuelle (combustion)	CO ₂ CO NO _x	108 0,070 0,043 ⁽³⁾		
	Stockage, chargement/déchargement	Ponctuelle	CH ₂ O	0 ou 0,007		
	Sources diverses (brides, pompes)	Émissions fugaces de formaldéhyde, méthanol, pétrole brut ⁽²⁾	CH ₂ O MeOH	0,25 0,31		
Procédé à l'oxyde	Incinérateur catalytique	Ponctuelle (combustion)	CH ₂ O MeOH Oxyde de méthyl	0,0028 0,0017 0,0022	CH ₂ O MeOH Oxyde de méthyl	3,2 2,0 2,5
	Sources diverses (brides, pompes)	Émissions fugaces de formaldéhyde, méthanol, pétrole brut ^(1, 2)	CH ₂ O MeOH Oxyde de méthyl pétrole brut	0,0006 0,0007 2 x 10 ⁻⁶ 4 x 10 ⁻⁶		

(1) Les émissions fugaces sont mesurées sur la base des facteurs d'émission et démontrent maintenant des niveaux bien plus faibles (de 3 à 80 fois). Le calcul des émissions fugaces par facteurs d'émission donne des résultats plutôt exagérés.

(2) Les émissions fugaces sont relativement indépendantes du débit et les chiffres en kg par tonne de production ont donc peu de signification. Les chiffres sont donnés sur la base d'une capacité de 100 kt/an.

(3) Les émissions en NO_x sont bien plus faibles que les données CEFIC, probablement en raison des basses températures de combustion dans l'incinérateur thermique.

Tableau 10.6 : Émissions d'air des usines néerlandaises de formaldéhyde
[InfoMil, 2000 n°83]

Variable	Émissions en 1998 (tonnes)	Émissions spécifiques (kg/tonne charge d'alimentation) *
COV	11	0,11
CO	25	0,25
COT	7,7	0,08

* Sur la base d'une consommation de méthanol de 101 000 tonnes

Tableau 10.7 : Émissions d'une usine suédoise de formaldéhyde en 1998
[SEPA, 2000 n°76]

Le gaz pauvre d'une usine autrichienne de formaldéhyde (procédé à l'argent) a une valeur calorifique d'environ 2000 kJ/m³. Environ 2/3 des gaz pauvres produits sont utilisés dans la production d'électricité dans les moteurs électriques. Le reste est utilisé pour la production de vapeur dans deux chaudières à vapeur.

La combustion de gaz pauvres dans les moteurs à gaz produit de l'énergie électrique (2,352 kW avec une efficacité électrique de 34 %). Les gaz d'échappement de ces moteurs à gaz sont dirigés vers des convertisseurs catalytiques pour oxyder le CO des gaz d'échappement. Les chaudières à vapeur exploitent

la chaleur perdue des moteurs à gaz pour produire 1300 kg/h à 10 bars (855 kW). Un supplément d'énergie est récupéré en préchauffant l'eau d'alimentation de chaudière avec l'eau de refroidissement des moteurs à gaz (12 000 kg/h, $\Delta T = 60^\circ\text{C}$, 835 kW). L'énergie restante est perdue dans le refroidisseur de mélange, le refroidisseur à l'huile et à l'eau et par radiation des moteurs. L'exploitation globale de l'énergie est de 57 à 67 % et celle de la chaleur de 23 à 33 %. En raison des températures à basse combustion, le taux de formation de NO_x est faible. La quantité de CO et de H_2 non brûlé dans les gaz d'échappement est réduite grâce à l'usage de convertisseurs catalytiques. On trouvera les limites d'émission et les émissions réelles des moteurs à gaz sur la ligne 2 du Tableau 10.8. Les coûts associés au groupe électrogène, au réservoir de stockage de vapeur et à la chaudière supplémentaire de la chaleur perdue ont été d'environ 3,63 millions d'Euros.

Le reste du gaz pauvre (environ 1/3) qui n'est pas utilisé pour la production d'électricité dans les moteurs à gaz est utilisé pour la production de vapeur dans deux chaudières à tube à flamme. Les limites d'émission et les niveaux actuels d'émission des ces deux chaudières sont également présentés dans le Tableau 10.8 (lignes 3 et 4). L'influence de l'utilisation du gaz naturel comme combustible additionnel dans les chaudières à vapeur apparaît également dans ce Tableau. L'addition de gaz naturel produit davantage d'émissions de NO_x , mais moins de CO (voir ligne 3 du Tableau 10.8) [Austria UBA, 1999 n°64].

Source	CO		NO_x		Total carbone		Poussières	
	Limite	Réel	Limite	Réel	Limite	Réel	Limite	Réel
Moteur à gaz ⁽¹⁾	150	55	100	12	-	10		
Chaudière à vapeur 3 ^{(2) (3)}	100	<2	200	21	20	<2	10	<2
Chaudière à vapeur 2 ^{(2) (4)}	100	79	200	4	20	<2	10	
Toutes les valeurs correspondent à des moyennes par ½ heure en mg/m ³ Remarque 1 : Teneur en oxygène –5 Vol %, gaz d'échappement à sec en condition normale (0 °C et 1013 mbar) Remarque 2 : Teneur en oxygène –3 Vol %, gaz d'échappement à sec en condition normale (0 °C, 1013 mbar) Remarque 3 : Alimentation au gaz naturel (126 - 128 m ³ /h) et gaz pauvre (4578 - 4825 m ³ /h). Chaudière 3 construite en 1998. Remarque 4 : Alimentation au gaz naturel (1 - 2 m ³ /h) et gaz pauvre (2800 - 3 600 m ³ /h). Chaudière 2 construite en 1962.								

Tableau 10.8 : Émissions d'air des moteurs à gaz et chaudières à vapeur sur une installation autrichienne de formaldéhyde
[Austria UBA, 1999 n°64]

Le Tableau 10.9 présente une synthèse des facteurs d'émission (sur la base d'une recherche dans la littérature spécialisée) pour les usines de formaldéhyde et démontre l'impact de certaines techniques.

	COVNM (g/t produit)	COV (g/t produit)
Procédé à l'oxyde		
Absorbeur – avant traitement	470	
Absorbeur – oxydation thermique	0,9	
Émissions fugaces – non contrôlées	470 g/h	
Émissions fugaces – I/M trimestrielles de pompes et vannes	220 g/h	
Émissions fugaces – I/M mensuelles de pompes et vannes	130 g/h	
Émissions fugaces – I/M mensuelles de pompes et vannes et utilisation de pompes à joints mécaniques et disques de rupture	63 g/h	
Démarrage		0
Global	3000 - 5000	8000
Procédé à l'argent		
Absorbeur – avant traitement	380	
Absorbeur – incinérateur thermique	7,6	
Absorbeur – colonne de brûlage	76	
Tour de fractionnement de produit – non contrôlée	330	50
Tour de fractionnement de produit – recyclage vers absorbeur	0	
Tour de fractionnement de produit – épurateur d'eau	17	
Émissions fugaces – non contrôlées	700 g/h	
Émissions fugaces – I/M trimestrielles de pompes et vannes	300 g/h	
Émissions fugaces – I/M mensuelles de pompes et vannes	220 g/h	
Émissions fugaces – I/M mensuelles de pompes et vannes et utilisation de pompes à joints mécaniques et disques de rupture	63 g/h	
Démarrage	100	100
Global	3000 - 5000	6500
Remarque : Les émissions fugaces ne dépendent pas seulement des routines d'inspection et de maintenance (I/M), mais aussi de facteurs tels que l'état des installations, la qualité des établissements utilisés, les produits gérés et l'efficacité des réparations de fuites.		

Tableau 10.9 : Révision des facteurs d'émission d'air pour les usines de formaldéhyde [Rentz, 1999 n°114]

10.3.3 Émissions dans l'eau

Dans des conditions de service de routine, les procédés à l'argent et à l'oxyde ne produisent pas de flux continus de déchets liquides significatifs. Des effluents peuvent provenir de déversements, lavages de cuve à l'eau et condensats contaminés (purgés de chaudières et refoulements des eaux de refroidissement contaminés par des conditions de déséquilibre, par exemple, pannes d'équipement). Un grand nombre de ces flux peuvent être recyclés dans le procédé pour diluer le produit de formaldéhyde.

Une usine à l'oxyde allemande annonce [UBA (Germany), 2000 n°91] qu'elle a des effluents non traités avec un DCO de 8720 mg/l (0,5 kg DCO/tonne produit). Le traitement biologique réduit le DCO à 100 mg/l (0,008 kg DCO/tonne de produit) dans un volume d'eau usée de 0,07 m³/tonne de produit

10.3.4 Déchets

La formation de déchets solides est négligeable dans les procédés à l'argent et à l'oxyde dans des conditions normales de service. Presque tout le catalyseur usé des réacteurs et les gaz évacués d'oxydation peuvent être régénérés, avec pour résultat qu'une quantité minimale de déchets de catalyseur reste à éliminer. Une petite formation de **paraformaldéhyde** solide peut se présenter (principalement, aux points froids des équipements et des conduites) : elle peut être éliminée pendant les activités de maintenance. Les filtres peuvent aussi être utilisés dans la purification des produits de formaldéhyde, ce qui génère des produits usés. Dans le procédé à l'oxyde, le fluide caloporteur est périodiquement contrôlé et, dans de rares cas, changé. Le fluide usé est plus souvent envoyé dans une station de récupération (pour recyclage) ou pour incinération.

Les produits de rejet des usines néerlandaises et allemandes de formaldéhyde sont mentionnés dans le Tableau 10.10.

Source	Destination	Facteur d'émission (kg / tonne de produit)	
		Pays-Bas	Allemagne
Catalyseur de réacteur (argent)	Recyclage	0,04 – 0,1	
Catalyseur de réacteur (Oxyde Fe/Mo sur support)	Recyclage	0,06	0,01
Catalyseur de l'incinérateur des gaz évacués (Pt sur support)	Recyclage	0,002 ⁽¹⁾	
Huile/filtres	Élimination	0,06	0,5082
Rejets domestiques, boues d'égout	Élimination	-	
(1) CEFIC donne un chiffre de 0,015 kg/t 100 %, avec recyclage de catalyseur de platine usé			

Tableau 10.10 : Déchets des usines néerlandaises et allemandes de formaldéhyde
[InfoMil, 2000 n°83] [UBA (Germany), 2000 n°91]

10.4 Techniques de prise en compte dans la détermination des meilleures techniques disponibles (MTD)

10.4.1 Méthode

La sélection du procédé dépend d'une variété de facteurs locaux tels que : la consommation et le prix du méthanol ; la capacité de production de l'usine ; la dimension physique de l'usine ; l'utilisation de l'électricité ; la production de vapeur ; le prix ; la durée de vie du catalyseur. Le Tableau 10.11 présente une comparaison simplifiée de certaines des principales différences entre les procédés à l'argent et à l'oxyde.

Facteur	Procédé à l'argent	Procédé à l'oxyde
Matière brute		Moins de méthanol utilisé (conversion totale de méthanol)
Produits	Les produits au formaldéhyde contiennent davantage de méthanol, mais peu ou pas d'hydroxyde de sodium	Les produits au formaldéhyde contiennent normalement de petites quantités d'hydroxyde de sodium, mais moins de méthanol.
Énergie	Vapeur produite et concentration moindre d'électricité ⁽¹⁾	Moins de vapeur est produite et plus d'électricité est utilisée
Rendement	87 – 90 %	91 – 94 % Basse température de réaction et, donc, sélectivité élevée
Conditions de réaction		Température inférieure Gros excès d'air, plus gros équipements et plus de gaz évacués
Autres	Installations physiquement plus petites	Gaz évacués non automatiquement combustibles thermiquement
(1) Certaines installations ont une consommation électrique éternelle car elles maximalisent la production interne [Austria UBA, 1999 n°64]		

Tableau 10.11 : Comparaison entre procédés à l'argent et à l'oxyde

Le procédé à l'argent (avec conversion totale) et le procédé à l'oxyde ont tous deux des avantages et des inconvénients. Aucun exemple n'existe de conversion d'unités existantes d'un procédé à l'argent à un autre à l'oxyde (ou vice versa) : il est donc important de choisir la bonne méthode dès le départ. Le choix du procédé dépend en fait de l'importance des facteurs ci-dessus à la lumière du contexte local.

Même le procédé à l'argent (avec conversion partielle) qui, au départ, donnait l'impression d'avoir une application limitée en raison de son taux inférieur de conversion, représente une méthode appréciée dans laquelle des solutions à haute concentration en formaldéhyde (plus de 60 %) sont requis (pour usage en fabrication de produit en aval par exemple). Dans ces cas, la sortie moindre de vapeur (due à la chaleur requise pour séparer et recycler le méthanol) est un prix que l'on peut accepter de payer.

Lorsque les exigences demandent une faible teneur en méthanol dans la solution de formaldéhyde (en dessous de 0,5 % par poids), alors le procédé à l'oxyde et celui à l'argent avec conversion partielle du méthanol sera à préférer. Une faible teneur en méthanol peut aussi être obtenue avec le procédé à l'argent (méthode de conversion totale) si des équipements supplémentaires sont fournis.

10.4.2 Conception des équipements

Des effets de paroi dans le réacteur peuvent être responsables d'une piètre sélectivité de produit et représentent donc un élément important dans la conception du réacteur. Si le débit et la température de réaction ont été optimisés, alors la capacité de production de formaldéhyde augmente en proportion du diamètre du réacteur. Le plus gros réacteur connu (BASF en Allemagne) a un diamètre de 3,2 mètres et une capacité de production de 72 kt/an (comme formaldéhyde à 100 %) [Ullmann, 1998 n°80].

Les brides peuvent représenter une source importante de pertes fugaces et, pour minimiser les pertes, une usine européenne a installé une colonne d'absorption en une pièce (sans bride) qui réduit les pertes de maintenance et de fuite. Rencontre du sous-groupe CEFIC du 26/01/00).

L'équipement de procédé est conçu de façon à fonctionner soit au-dessus, soit en deçà de la limite d'inflammation, mais il est également protégé par des dispositifs de décharge tels que des disques de rupture et des soupapes de surpression. Ces dispositifs doivent faire l'objet d'une inspection et de remplacements périodiques.

Les solutions de formaldéhyde sont corrosives pour l'acier ordinaire et, par conséquent, tous les équipements exposés doivent être fabriqués avec des alliages anti-corrosion (en acier inoxydable par exemple). Les conduites transportant de l'eau ou des gaz doivent être faits en alliages qui ne sont pas source d'empoisonnement métallique pour le catalyseur d'argent [Ullmann, 1998 n°80].

10.4.3 Consommation de matières premières

Les pertes de procédé en méthanol ou en formaldéhyde se font à travers les divers dispositifs d'aération, les dispositifs de rinçage à l'eau de l'unité et les déversements accidentels, mais les principales pertes résultent de la sélectivité de la réaction. La sélectivité de la réaction de production de formaldéhyde dépend étroitement de facteurs liés entre eux :

- * catalyseur : nature, âge, action/sélectivité
- * conditions de service : température, débit gazeux et composition
- * équipement de réaction : capacités de transfert thermique, conception mécanique.

Comme le remplacement d'un catalyseur exige la fermeture totale du réacteur pendant 12 heures (tous les 3 à 9 mois) pour le procédé à l'argent, et pendant 3 à 4 jours (tous les 10 à 18 mois) pour le procédé à l'oxyde, cette opération doit être programmée. Des améliorations significatives ont été apportées à la sélectivité, à l'action, à la durée de vie et à la stabilité structurelle des catalyseurs à travers les recherches et développements appropriés. En général, les bons catalyseurs assurent un meilleur rendement, de meilleure capacité de production et de meilleures qualités de produit et ils ont une durée de vie utile raisonnable tout en offrant un bon rapport qualité-prix.

10.4.4 Consommation des commodités

L'électricité et la vapeur sont les deux principales commodités dans la production du formaldéhyde et leur consommation est directement liée à la sélectivité du procédé. La sélectivité est, à son tour, fonction de la perte de carbone (monoxyde et dioxyde de carbone) dans les réacteurs. Moindres sont les pertes de carbone, plus élevée est la sélectivité (c'est-à-dire que moins de méthanol est requis pour produire chaque tonne de formaldéhyde). Cependant, l'oxydation complète du carbone est très exothermique (par comparaison aux réactions produisant du formaldéhyde), de sorte que de grosses pertes de carbone produisent davantage de vapeur. Un bon catalyseur produit donc de grosses quantités de vapeur, mais au détriment de la consommation de méthanol.

Comme toutes les unités de formaldéhyde produisent davantage de vapeur qu'elles n'en consomment, il est important qu'un système efficace de gestion soit prévu au niveau global d'un site. Aussi longtemps que le site industriel est à même de consommer les excès de vapeur produits par l'unité de formaldéhyde, alors ces excès peuvent être maximisés au moyen de techniques de récupération thermique appliquées aux flux thermiques de procédé.

Le plus gros consommateur d'énergie d'une unité de formaldéhyde est la soufflante de procédé. Normalement, les méthodes les plus souvent utilisées pour réduire la consommation d'énergie des soufflantes sont appliquées c'est-à-dire un choix et une conception efficace de la soufflante, une réduction des chutes de pression (particulièrement sur les lits catalytiques) et un recyclage du gaz de procédé (en particulier, le procédé à l'oxyde).

L'efficacité énergétique de la production de formaldéhyde peut aussi être améliorée en utilisant du gaz pauvre pour produire de l'électricité dans les moteurs au gaz et la vapeur dans les chaudières à vapeur. Une description plus complète de cette technique est présentée en Section 10.3.2. et dans [Austria UBA, 1999 n°64].

10.4.5 Émissions dans l'air

10.4.5.1 Gaz évacués de réaction

Une fois que le formaldéhyde a été absorbé à partir du gaz de réaction, un gaz évacué humide reste qui contient de petites quantités de COV (méthanol, formaldéhyde). D'autres composants sont, normalement, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'azote et de l'oxygène, pour le procédé à l'oxyde, ou du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone, de l'azote et de l'hydrogène pour le procédé à l'argent. Le gaz évacué est brûlé pour prévenir les émissions vers l'air et récupérer la valeur calorifique, mais le type de combustion dépend de sa valeur de chauffage.

Dans le **procédé à l'argent**, les gaz évacués ont une valeur élevée de chauffage (normalement, 2200 kJ/Nm³ ou 4700 MJ/t de formaldéhyde à 100 %) parce qu'ils contiennent un excès d'hydrogène. Cela est dû au fait que le procédé à l'argent fonctionne par insuffisance d'air et cela a pour effet de libérer de l'hydrogène, résultant en une réaction de déshydrogénation de méthanol. Le gaz évacué peut alors être soumis aux conditions de combustion thermique. La combustion peut se faire dans un oxydant thermique spécialisé avec production de vapeur ou dans une installation centrale à chaudière. Les performances d'émission d'un oxydant thermique spécial sont données dans le Tableau 10.4. L'incinération thermique a une efficacité estimée à 99,8 % [InfoMil, 2000 n°83]. Les gaz d'échappement de combustion contiennent de l'azote, de l'eau, du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone et des oxydes d'azote.

Dans le **procédé à l'oxyde**, les gaz évacués ont une faible valeur calorifique (normalement, 500 kJ/Nm³ ou 1100 MJ/t de formaldéhyde à 100 %). Les gaz évacués du procédé à l'oxyde peuvent être brûlés dans une chaudière centrale existante, mais cela tend à réduire la capacité de production de la vapeur. Une combustion plus efficace est assurée par l'oxydation catalytique. Les oxydants catalytiques ont normalement des températures de service de 300 à 500 °C et une efficacité de conversion en dioxyde de carbone et H₂O de 99,7- 99,8 %. Des catalyseurs standard à fil Pd/Pt sur un support Al₂O₃ ont une durée de vie de 4 à 6 ans. Les coûts de fonctionnement sont très bas du fait que la main d'œuvre et les frais de maintenance sont pris en charge par l'installation de formaldéhyde.

La production de vapeur des oxydants catalytiques est faible et la faisabilité de la production de vapeur est fonction des circonstances locales. On estime toutefois qu'une unité catalytique peut produire 5000 tonnes de vapeur par an et, si facturé à un tarif conservateur de 6 £ par tonne, cela rapporterait un revenu de 30 000 £ par an [Environment Agency (E&W), 1998 n°1].

Les performances d'émission d'un oxydant catalytique spécial sont données dans les Tableaux 10.4 et 10.6. On annonce [Environment Agency (E&W), 1998 n°1] qu'une limite allemande d'émission de 5 mg/Nm³ de formaldéhyde est possible. Les autres limites sont normalement de 100 mg/Nm³ de monoxyde de carbone et un total de 75 mg/Nm³ pour d'autres composés organiques tels que l'oxyde de méthyl. Comparé à l'oxydation thermique, l'oxydation catalytique ne génère pratiquement pas d'émissions de NO_x et de faibles émissions de CO.

10.4.5.2 Stockage en réservoirs

Les réservoirs de stockage du méthanol à l'état brut et les diverses concentrations de produits aqueux au formaldéhyde produisent des émissions issues des actions de respiration et de chargement/déchargement. Les évacuations de stockage de méthanol sont traitées par oxydation thermique ou catalytique sur un métal noble, par adsorption sur du charbon actif ou par connexion au dispositif de succion de la soufflante d'air de procédé. Les évacuations de stockage de formaldéhyde sont traitées par oxydation thermique ou catalytique, absorption en eau ou connexion au dispositif de succion de la soufflante d'air de procédé.

Une température appropriée de stockage de formaldéhyde doit être maintenue du fait que des températures basses (et/ou augmentation de concentration) provoquent la précipitation de **paraformaldéhyde** tandis que l'acide formique tend à se former à haute température. Des stabilisateurs peuvent être ajoutés pour améliorer le stockage, mais ils ne doivent pas interférer avec le procédé ultérieur. Les stabilisateurs sont sélectionnés de façon à être compatibles avec les exigences de l'utilisateur final ; mentionnons comme exemple les alcools inférieurs, l'urée et la mélamine [Ullmann, 1998 n°80].

En termes généraux, les dimensions des réservoirs de stockage doivent être minimisées, mais il faut connaître les aspects dynamiques entre la fourniture de méthanol et l'utilisation de formaldéhyde de sorte à minimiser les interruptions à la continuité des processus. La capacité de stockage doit prendre en

compte le taux d'usage des procédés en aval et les temps reconnus d'immobilisation pour maintenance. Le stockage du formaldéhyde et du méthanol peut aussi être assujéti aux exigences de la directive Seveso.

10.4.5.3 Émissions fugaces

Les procédés à l'argent ou à l'oxyde procèdent tous deux à une pression proche de la pression atmosphérique et le degré de pression est faible pour entraîner des émissions fugaces. Les émissions dues aux activités de maintenance sont négligeables parce qu'il est facile de rincer les résidus des équipements de procédé (le formaldéhyde et le méthanol sont tous deux solubles à l'eau), mais des émissions mineures se présentent sur de brèves périodes, peu fréquentes (pendant le nettoyage du filtre par exemple). Les dégagements de COV consistent principalement en méthanol et formaldéhyde. Une forte odeur de formaldéhyde (limite de détection dans la gamme de 1 ppm) avertit les opérateurs en cas de situations anormales. Pour des raisons de santé professionnelle, des mesures extensives ont été prises par les usines de formaldéhyde pour prévenir les dégagements de COV (émissions fugaces comprises) et les mesures typiques sont décrites en Section 5.3.1.3. Des fuites de formaldéhyde peuvent être détectées sans un système sophistiqué de monitoring constitué d'analyseurs en ligne en raison de la forte odeur.

Des solutions de formaldéhyde à hautes concentrations se solidifient en cas de déversements. Des émissions de vapeur provenant de ces déversements sont donc très faibles et le matériel solide en résultant peut facilement être modifié éliminé. Si des vapeurs s'échappent de déversements liquides de formaldéhyde, alors des mousses peuvent être utilisées pour réduire les pertes et de l'eau peut être nébulisée sur le nuage de vapeur.

Bien qu'il soit difficile de prévoir les réductions exactes des émissions fugaces pouvant être obtenues à partir des LDAR (détection et réparation des fuites), on relève qu'un programme d'inspection et de maintenance (I/M) pour les pompes et les vannes a une efficacité globale sur les émissions de formaldéhyde d'environ 57 % (voir Tableau 10.9). Un I/M mensuel pour les pompes et les vannes a une efficacité globale d'environ 69 %. L'utilisation de pompes à double joint, d'application de disques de rupture sur les soupapes de décharge et un I/M mensuel pour les autres vannes a une efficacité d'environ 91 %. Les doubles joints mécaniques et les disques de rupture sont approximativement efficaces à 100 % pour la réduction des émissions en provenance des pompes et des soupapes de décharge [Rentz, 1999 n°114].

Les émissions fugaces sont indirectement surveillées par des tests, sur le lieu de travail, mesurant les concentrations de formaldéhyde auxquelles les ouvriers peuvent être exposés. La Limite d'exposition professionnelle (LEP) dépend des réglementations nationales et le Tableau 10.12 présente les données pour un choix de pays européens.

Pays	Limite d'exposition professionnelle au formaldéhyde	
	8 heures (en ppm)	Bref terme (en ppm)
Belgique	1,0	2,0
Danemark	0,3	0,3
France	0,5	1,0
Allemagne	0,5	0,5
Pays-Bas	1,0	2,0
Suède	0,5	1,0
Royaume Uni	2,0	2,0

Tableau 10.12 : Limites d'exposition professionnelle au formaldéhyde en Europe (mars 1999)
[CEFIC, 2000 n°138]

10.4.5.4 Autres voies d'évacuation

Les évacuations contenant du COV peuvent résulter des opérations de chargement ou déchargement ou de la purge des équipements avant une opération de maintenance. Les émissions pendant la manipulation de méthanol et de formaldéhyde peuvent résulter du débranchement de raccords de conduite lorsque les raccords ne sont pas vidés comme il convient avant le débranchement. Les principes généraux au Chapitre 5 s'appliquent pour la prévention et le contrôle de ces émissions.

Le fluide caloporteur utilisé dans le procédé à l'oxyde a une pression vapeur et entraîne des pertes de respiration. Les évacuations du circuit de fluide caloporteur dans le procédé à l'oxyde sont oxydées dans l'oxydant catalytique.

10.4.5.5 Coûts

Les coûts ont été estimés (Tableau 10.13) pour une installation typique employant une combinaison de techniques de prévention et contrôle de la pollution. Dans le cadre des coûts au comptant de la production de formaldéhyde et de la fourchette des marges desdits coûts, les frais ont été considérés comme "certainement importants, mais probablement pas asphyxiants". Les cas hypothétiques d'épurateurs de réservoir par évacuation et de dispositifs de détection des émissions fugaces paraissent relativement peu coûteux, mais ils le sont en termes de coût par tonne de COV réduit [Environment Agency (E&W), 1998 n°1].

Technique	Coût de capital 000 £	Coût d'exploitation 000 £ par an	Coût annualisé 000 £ par an	Coût/tonne COV £	Coût/tonne Produit £
Épurateurs évacuation de réservoir ⁽¹⁾	45	2	9	3040	0,18
Émissions fugaces ⁽²⁾	8	10	11	2730	0,22
Unité de gaz résiduaire ⁽³⁾	250	13	54	146	1,07
Unité de gaz résiduaire (+ crédit vapeur) ⁽³⁾	250 ⁽⁴⁾	-17	24	65	0,47

1. Le méthanol est stocké dans des réservoirs atmosphériques. Même avec un système de segment à l'azote, le chargement du réservoir entraîne des pertes. Le formaldéhyde a un impact écologique « moyen » et justifie la nécessité d'un contrôle. Le coût des lignes d'équilibre et du système d'épuration d'évacuation simple est estimé de façon approximative, avec effluent d'épurateur rejoignant la vapeur de l'épurateur de procédé principal.

2. Les émissions fugaces sont généralement faibles. Le montage d'équipements et installations de grande intégrité est très important pour une nouvelle usine et un simple programme LDAR est évalué comme technique supplémentaire.

L'incinération des gaz résiduaires est considérée pour le procédé à l'oxyde de métal pour éliminer les COV (oxyde de méthyl, méthanol et formaldéhyde compris) et pour oxyder le CO. Des données économiques sont calculées avec ou sans crédit pour la production de vapeur.

4. N'inclut pas le coût de capital des équipements producteurs de vapeur.

Tableau 10.13 : Coûts de réduction pour la production de formaldéhyde
[Environment Agency (E&W), 1998 n°1]

10.4.6 Émissions dans l'eau

Le procédé au formaldéhyde ne génère pas d'eaux usées en service normal, mais des émissions imprévues peuvent avoir lieu suite à des incidents ou au rinçage des équipements avant les opérations de maintenance. Il est utile de placer des installations sur un sol en ciment avec des bordures et de recueillir tous les déversements éventuels dans un réservoir. Les usines sont normalement dotées de réservoir de rétention ou de dépôt pour recueillir les flux d'eaux usées et d'eau de pluie (avec contamination possible).

La plupart de ces productions imprévues d'effluent peuvent être recyclées dans le procédé pour diluer le produit de formaldéhyde. Lorsque cela n'est pas possible, les effluents contenant du formaldéhyde sont facilement dégradés par traitement biologique dans des stations d'épuration sur place ou indépendantes. L'efficacité globale de l'élimination de formaldéhyde dans une station d'épuration peut aller jusqu'à 99,8 % [InfoMil, 2000 n°83].

Les émissions directes vers les eaux de surface sont normales pour les eaux non polluées de la tour de refroidissement, du liquide de drainage de la chaudière et de l'eau de pluie non polluée sur la station d'épuration [InfoMil, 2000 n°83].

10.4.7 Produits dérivés et déchets

10.4.7.1 Catalyseur de déchets

La durée de vie des catalyseurs à l'argent ou à l'oxyde est, dans les deux cas, fonction de l'exposition prolongée à des températures excessivement élevée de réaction et à des débits importants. Cela a pour effet que le catalyseur est irréversiblement feutré par des dépôts de carbone qui peuvent provoquer une perte de pression importante sur le lit catalytique [Ullmann, 1998 n°80]. La principale technique de prévention est donc d'optimiser les conditions de réaction et, donc, la durée de vie du catalyseur. En théorie, la consommation en catalyseur au formaldéhyde (en termes de t/t de formaldéhyde produit) pourrait être minimisée en exploitant le catalyseur pour une durée de temps prolongée avant remplacement par un lot frais). Un catalyseur qui vieillit perd toutefois progressivement ses capacités d'action et de sélectivité jusqu'à ce que, en fin de compte, son utilisation ne soit plus justifiée. On prévoit que la consommation de catalyseurs continuera de se réduire au fur et à mesure des travaux de développement sur les catalyseurs et des progrès sur le taux de désactivation des catalyseurs et, donc, sur la durée de vie de ces derniers. Le catalyseur désactivé au formaldéhyde est normalement envoyé à une entreprise de récupération pour récupération des métaux intéressants – soit pour recyclage dans les processus métallurgiques, soit pour régénération électrolytique afin de produire un nouveau catalyseur. En général, on récupère plus de 99 % de l'argent d'un catalyseur usé à l'argent. On peut également récupérer le fer et le molybdène du catalyseur à l'oxyde. Après récupération du métal, le support inerte doit être éliminé par l'entreprise de récupération, probablement par enfouissement.

10.4.7.2 Produit dérivé solide de paraformaldéhyde

Le paraformaldéhyde solide a tendance à se former sur les points froids dans les conduites, dans les réservoirs de stockage et là où le formaldéhyde liquide fuit sur les équipements (comme les condensats ou les pompes). On récupère également le paraformaldéhyde pendant les opérations de maintenance, par exemple sur les filtres installés en amont des pompes. On peut prévenir les dépôts internes de solides par un dispositif amélioré de chauffage, une meilleure isolation et une meilleure circulation. Des dépôts solides externes peuvent être lavés et dissous à l'eau chaude. Si possible, le solide est de nouveau dissous soit dans l'eau chaude (pour recyclage dans le procédé), soit dans l'ammoniac (pour réutilisation dans une unité d'hexaméthylène tétramine). Sinon, le solide est soumis à un drainage dans des conteneurs et incinéré.

10.5 Meilleures techniques disponibles

Comme expliqué au Chapitre 6, les meilleures techniques disponibles (MTD) pour un procédé COGV sont établies en prenant en compte les trois niveaux de MTD dans l'ordre de précedence suivant : procédé illustratif MTD (le cas échéant) ; MTD générale COGV ; enfin, toute MTD horizontale pertinente. Les techniques suivantes sont des MTD pour procédé illustratif dans la production d'hydrocarbures aromatiques.

10.5.1 Sélection du procédé

Le formaldéhyde se produit soit par oxydation du méthanol à l'air sur un catalyseur à oxyde métallique (procédé à l'oxyde) soit par oxy-déshydrogénation à l'air du méthanol sur un catalyseur à l'argent (procédé à l'argent). Pour quelques unités, le procédé à l'oxyde et celui à l'argent (avec conversion totale) peuvent tous deux être des MTD. Le choix du procédé dépend de facteurs locaux tels que la capacité de production et la qualité du produit. De nombreux établissements de construction récente ont choisi le procédé plus récent à l'oxyde, mais le procédé à l'argent continue de jouer un rôle important.

Le procédé à l'argent (avec conversion partielle) présente les mêmes performances écologiques que les autres procédés, mais il produit moins de vapeur en excès en raison de la chaleur requise pour séparer et recycler le méthanol. Cela génère toutefois des solutions à haute concentration (plus de 60 %) qui peuvent être utilisées sur place et faire économiser de l'énergie dans la fabrication de produits en aval. Dans ce cas, le procédé à l'argent (avec conversion partielle) est aussi une MTD.

Le procédé à l'oxyde et celui à l'argent (avec conversion partiel de méthanol) peuvent tous deux être des MTD lorsqu'une teneur faible en méthanol est requise dans la solution au formaldéhyde (en dessous de 0,5 % par poids). Cette faible teneur peut aussi être obtenue avec le procédé à l'argent avec la méthode de conversion totale si des équipements supplémentaires sont fournis.

10.5.2 Consommation d'énergie et de matière première

Énergie. Le procédé global, traitement des gaz évacués compris, est exothermique et l'excès d'énergie peut être récupéré par conversion en vapeur (pour réutilisation sur place). Les gaz évacués du procédé à l'argent peuvent aussi être brûlés dans un moteur à vide produisant simultanément de l'électricité et de la vapeur (cogénération). La MTD consiste en une gestion efficace de l'équilibre énergétique de l'unité de formaldéhyde qui prenne en compte les structures voisines.

Eau : Le procédé au formaldéhyde est un consommateur net d'eau. La MTD consiste en la réutilisation de l'eau pour diluer le formaldéhyde (sans affecter la qualité du produit).

10.5.3 Émissions dans l'air

La MTD consiste à raccorder les courants d'évacuation de l'absorbeur et des circuits de stockage et de chargement/déchargement à un système de récupération (par condensation ou laveur à eau par exemple) et/ou vers un système de traitement des gaz d'évacuation (moteur à vide, oxydation thermique / catalytique ou chaudière centrale par exemple). Ces équipements peuvent être conçus de sorte à obtenir des émissions de formaldéhyde $< 5 \text{ mg/Nm}^3$ (moyenne journalière).

Procédé à l'argent. La MTD pour la réduction des gaz évacués de l'absorbeur dans le procédé à l'argent inclut les moteurs au gaz et l'oxydation thermique spécialisée avec génération de vapeur. Cela peut permettre d'obtenir des concentrations d'émission (comme gaz d'échappement secs aux conditions standard et relié à une teneur en oxygène de, 3 % vol) de :

- * monoxyde de carbone (CO) : 50 mg/Nm^3 en moyenne journalière (0,1 kg/t de formaldéhyde 100 %)
- * oxydes d'azote NO_x (sous forme de NO_2) : 150 mg/Nm^3 en moyenne journalière (0,3 kg/t de formaldéhyde 100 %). Notez que les techniques pour réduire le CO peuvent avoir un effet inverse sur les émissions de NO_x

Les gaz évacués du procédé à l'argent peuvent être brûlés dans des moteurs à gaz (pour produire de la vapeur et de l'électricité), et cette valorisation est considérée comme une MTD. Cette technique peut être préférable car elle combine une grande efficacité énergétiques, avec de faibles émissions provenant de l'oxydation thermique, elle peut ne pas s'appliquer à toutes les installations.

La combustion des gaz évacués dans une chaudière centrale (mélangés à d'autres combustibles) peut aussi être une MTD et peut atteindre les mêmes niveaux d'émission.

Procédé à l'oxyde. La MTD dans le traitement des gaz générés par les réactions du procédé à l'oxyde, consiste en un système d'oxydation catalytique spécialisé avec production de vapeur pour exportation (bien que le facteur économique puisse être plus marginal que dans le procédé à l'argent). Cela peut permettre d'obtenir des concentrations d'émission (comme gaz d'échappement sec aux conditions standard et associés à une teneur en oxygène de 3 %) suivantes :

- * monoxyde de carbone : $< 20 \text{ mg/Nm}^3$ en moyenne journalière (0,05 kg/t de formaldéhyde 100 %)
- * oxydes d'azote NO_x (sous forme de NO_2) : $< 10 \text{ mg/Nm}^3$ en moyenne journalière.

Stockage et manutention. Le MTD pour la conception de réservoirs de méthanol doit prendre en compte les propriétés inflammables du méthanol à l'air et réduire les purges par des techniques telles qu'un retour des purges sur le système de chargement/déchargement. La MTD pour les courants pollués du stockage de méthanol et de formaldéhyde inclut :

- * oxydation thermique ou catalytique
- * adsorption sur charbon actif (pour méthanol seulement)
- * absorption dans l'eau avec recyclage ensuite dans le procédé
- * renvoi sur l'aspiration de la soufflante d'air du procédé (seulement pour les évacuations de stockage de formaldéhyde et à condition que les précautions requises aient été prises)

Émissions fugitives : La MTD pour la prévention des émissions fugitives dans l'atmosphère résultant de la production de formaldéhyde est décrite dans la Section 6.3.

10.5.4 Émissions dans l'eau

La MTD pour le traitement des eaux résiduelles consiste à maximaliser leur réutilisation comme eau de dilution pour la solution de formaldéhyde produit (sans affecter la qualité du produit). Lorsque la réutilisation n'est pas possible, la MTD consiste dans le traitement biologique dans une station d'épuration sur place ou hors site en prenant les mesures nécessaires pour s'assurer que la concentration de formaldéhyde n'empêche pas la dégradation biologique.

10.5.5 Sous produits et déchets

La MTD pour les déchets de catalyse consiste tout d'abord à maximaliser la durée de vie du catalyseur en optimisant les conditions de réaction et, ensuite, en récupérant, le métal (argent, fer ou molybdène) du catalyseur usé afin de régénérer le catalyseur et le réutiliser.

La MTD pour empêcher la formation de paraformaldéhyde solide sur les équipements consiste à optimiser la chauffe, l'isolation et la circulation des flux. Les émissions accidentelles, mais inévitables, doivent être de nouveau dissoutes dans l'eau chaude (pour réutilisation dans le procédé) ou dans l'ammoniac (pour réutilisation dans d'autres procédés). Si cela n'est pas possible, les émissions peuvent être drainées ou incinérées.

10.6 Techniques émergentes

La production directe de méthane pourrait compenser les pertes de matériaux et la consommation d'énergie de la production par le méthane. Certains rapports en font état, mais la médiocrité de la sélectivité et le bas niveau de conversion requiert des étapes complexes de séparation qui en empêchent l'exploitation commerciale [Wells, 1991 n°60]. De plus, les températures de 600 °C qui sont requises pour accélérer le débit de la réaction déclenchent également la décomposition rapide du formaldéhyde [Weissermel & Arpe, 1993 n°59].

11 PROCÉDÉ EXEMPLAIRE : ACRYLONITRILE

11.1 Généralités

Usages. L'acrylonitrile est un polymère intermédiaire utilisé pour plusieurs applications dans le monde. La plus grosse partie de l'acrylonitrile européen sert à la production de fibre acrylique, l'ABS représentant le deuxième usage le plus important pour l'utilisateur final (Figure 11.1). Les usages finaux en Europe reflètent en gros la situation mondiale.

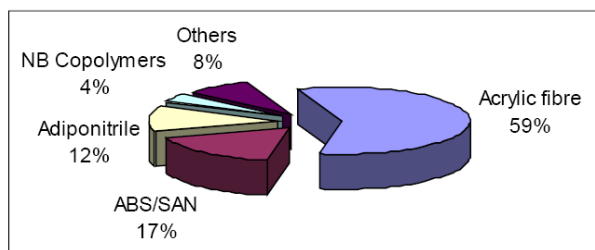


Figure 11.1 : Usages de l'acrylonitrile en Europe
[CEFIC, 2000 n°85]

Production européenne. L'UE (et l'Europe occidentale généralement parlant) dispose de plusieurs installations d'exploitation assurant une capacité nominale de 1165 kt/an (Tableau 11.1).

Pays	Lieu	Capacité nominale (kt/an)
Allemagne	Worringen	280
	Schwedt	70
Italie	Gela	105
	Assemini	85
Espagne	Tarragona	125
Pays-Bas	Geleen	200
R.U.	Seal Sands	300
Total UE		1165

Tableau 11.1 : Capacité européenne de production d'acrylonitrile
[CEFIC, 2000 n°85]

Marché. De 1988 à 1993, la capacité moyenne de production en Europe est tombée de 3 % par an mais, au cours des cinq dernières années, la situation s'est améliorée et la croissance a repris un taux de 3 % par an (Figure 11.2). Autrement dit, l'Europe démontre une croissance zéro sur les dix dernières années bien que la capacité moyenne de production mondiale ait crû de 3 % dans le même temps [CEFIC, 2000 n°85].

La demande en acrylonitrile en Europe était de 1126 kt/an en 1998. Au cours des dix dernières années, la demande moyenne a diminué de 0,5 % par an en Europe tandis qu'elle augmentait de 2,1 % par an dans le monde sur la même période [CEFIC, 2000 n°85].

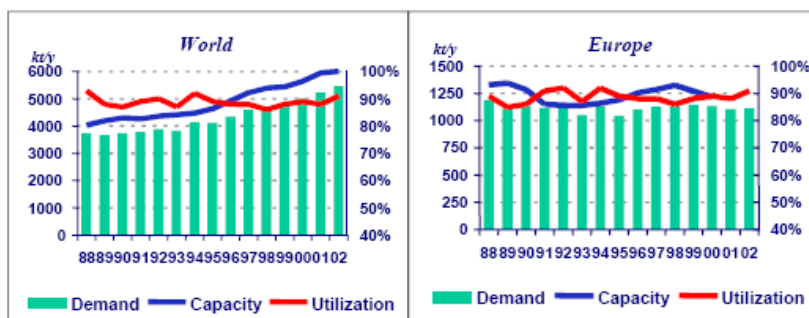


Figure 11.2 : Demande et capacité de production en acrylonitrile dans le monde et en Europe, Fibres PCI et matières premières
[CEFIC, 2000 n°85]

Emploi. Le CEFIC a estimé [CEFIC, 2000 n°85] qu'une usine d'acrylonitrile de capacité moyenne employait un total de 840 personnes (soit une main d'œuvre de 100 personnes employées directement sur place, de 40 personnes employées indirectement sur place et de 700 personnes employées indirectement hors site). Les sept usines d'acrylonitrile en UE représentent donc environ 6000 emplois directement ou indirectement. Si l'on prend en compte les utilisateurs directs d'acrylonitrile en aval, le nombre d'emplois impliqués au sein de l'UE s'élève à 30000 [CEFIC, 2000 n°85].

Coûts de production. En 1998, les prix du marché pour l'acrylonitrile allaient de 286 à 543 euros/t avec une moyenne de 401 euros/t [CEFIC, 2000 n°85]. La Figure 11.3 présente les coûts de production d'une usine typique d'acrylonitrile. Ces coûts reposent sur les assumptions et tarifs approximatifs suivants pour l'usage de la matière première :

- * retour sur investissement (10 ans) de 200 M € (coût ISBL pour une nouvelle usine de 200 kt d'acrylonitrile/an installée en Europe occidentale sur un complexe existant, avec espace de stockage, récupération du sulfate d'ammonium, oxydant thermique des évacuations, traitement des effluents aqueux)
- * 1,05 tonnes de propylène / tonne d'acrylonitrile à 290 €/t
- * 0,5 tonnes d'ammoniac / tonne d'acrylonitrile à 140 €/t
- * 0,1 tonnes d'acide sulfurique / tonne d'acrylonitrile à 45 €/t
- * 0,13 tonnes de sulfate d'ammonium / tonne d'acrylonitrile à 60 €/t
- * 0,11 tonnes d'acide cyanhydrique produit / tonne d'acrylonitrile à 450 €/t (en l'absence de prix du marché pour l'acide cyanhydrique, il s'agit du coût variable typique de la production d'acide cyanhydrique par ammonoxydation dans le procédé Andrussov).

La charge décaissée pour l'acrylonitrile a été estimée pour les principales usines d'Europe occidentale en 1997 [Environment Agency (E&W), 1998 n°1]. Pour une usine avec une capacité de 200 kt/an, le coût total de remplacement du capital est de 136 M £. Comme la plupart des substances pétrochimiques de commodité, le coût des matières premières d'alimentation pour la production d'acrylonitrile est un élément dominant des charges décaissées et des comptes de caisse pour la plupart des coûts variables de 388 £ par tonne. Avec un coût fixe total de 44 £ / tonne, cela donne une charge décaissée totale de 432 £ / tonne.

En sus des coûts de production, un paramètre clé est la marge ou élément de profit. Le prix de l'acrylonitrile est fixé par les usines de production du côté le moins compétitif de la courbe des coûts. Le taux de variation de la courbe des charges décaissées est un indicateur du potentiel de profit d'un producteur concurrentiel et il est représenté par la différence entre les charges décaissées du chef de file et celles des suiveurs. En 1997, le principal producteur d'acrylonitrile présentait des charges décaissées de 432 £ / tonne et les charges décaissées des suiveurs de 510 £ / tonne [Environment Agency (E&W), 1998 n°1].

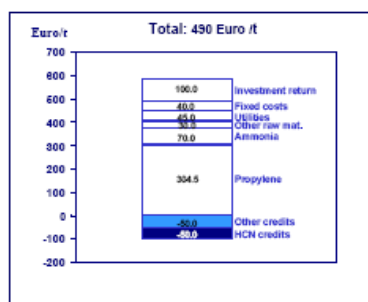


Figure 11.3 : Coûts typiques de production de l'acrylonitrile en 1998
[CEFIC, 2000 n°85]

L'évolution de la marge des charges décaissées pour l'acrylonitrile est représentée dans la Figure 11.4 pour les principales usines d'Europe occidentale. La forme de la courbe représente non seulement les différences d'efficacité et d'échelle des usines, mais aussi celles des sources d'alimentation différentes. Les marges varient fortement et sont largement synchronisées avec le cycle commercial de l'industrie. Cela indique que les variations des coûts ne peuvent être transférées aux consommateurs. Tant les acheteurs que les vendeurs sont bien informés sur ces marchés et feront pression pour exploiter les bénéfices de l'offre excédentaire ou déficitaire respectivement.

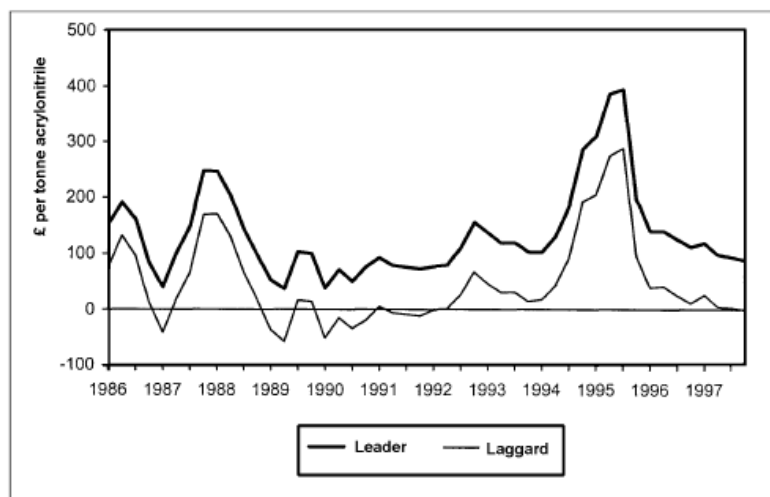


Figure 11.4 : Évolution des marges sur charges décaissées pour l'acrylonitrile
[Environment Agency (E&W), 1998 n°1].

11.2 Procédés et techniques appliqués

Le procédé BP/SOHIO représente 95 % de la capacité mondiale d'acrylonitrile et est utilisé dans toutes les usines de l'UE. Le procédé consiste en une amoxydation exothermique en phase gazeuse de propylène utilisant l'ammoniac en excès en présence d'un lit catalytique fluidisé à l'air. Le catalyseur est un mélange d'oxydes de métaux lourds (principalement, molybdène, bismuth, fer, antimoine et tellure) sur de la silice. Le procédé peut utiliser d'autres catalyseurs à base d'uranium appauvri, mais ceux-ci ne sont pas utilisés en Europe occidentale.

Un système de catalyseur en lit fixe existe également, mais il n'est plus utilisé dans l'UE et est, en tous les cas, moins efficace que le procédé BP/SOHIO. Des procédés plus anciens pour la fabrication de l'acrylonitrile (comme la déshydratation de cyanhydrine d'oxyde d'éthylène ou l'addition d'acide cyanhydrique à de l'acétylène) ont perdu leur importance économique.

Plusieurs réactions secondaires ont lieu et, en sus de l'acrylonitrile, le procédé BP/SOHIO a trois principaux co-produits, à savoir :

- l'**acide cyanhydrique** qui est soit transformé en d'autres produits sur place, soit vendu comme produit (le cas échéant), soit éliminé par incinération, soit par une combinaison des trois ;
- l'acétonitrile, qui est purifié et vendu comme produit ou éliminé par incinération ;
- le sulfate d'ammonium qui est soit récupéré comme produit (fertilisant par exemple), soit détruit ailleurs sur place.

Les principales étapes du procédé BP/SOHIO sont décrites plus avant et présentées sous forme de schéma dans la Figure 11.5.

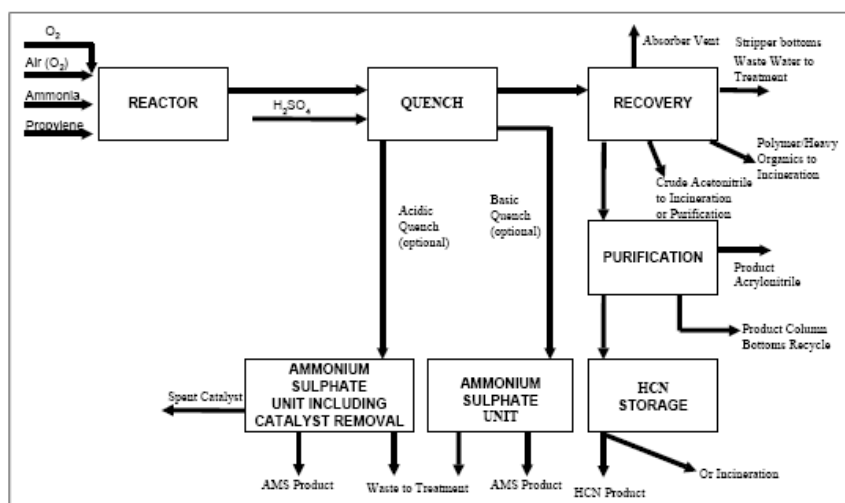


Figure 11.5 : Procédé BP/SOHIO à l'acrylonitrile
[CEFIC, 2000 n°86]

11.2.1 Matières premières

Dans les complexes chimiques avec un vapocraqueur et une installation d'ammoniac, le propylène et l'ammoniac peuvent être directement fournis à l'usine d'acrylonitrile par un pipeline. D'autres matières premières sont fournies par une combinaison de pipeline et transports par rail ou par bateau. Les matières premières comme le propylène ou l'ammoniac sont normalement stockées sur place, à pression atmosphérique (dans des réservoirs réfrigérés) ou sous pression (à température ambiante). L'acide sulfurique est stocké dans des réservoirs de stockage à pression atmosphérique. L'air est utilisé comme source d'oxygène pour la réaction, bien que certaines usines apportent un complément d'oxygène pur.

11.2.2 Réaction

Le propylène est mis à réagir avec de légers excès d'oxygène et d'ammoniac dans un réacteur à lit fluidisé. Le catalyseur est normalement à base de bismuth-molybdène, mais d'autres catalyseurs disponibles sur le marché sont mentionnés dans le Tableau 11.2. La conversion de l'acrylonitrile requiert des températures de service de 400 à 500 °C, des pressions de 150 à 250 kPa et un temps de séjour de quelques secondes. Le taux de conversion à l'intérieur du réacteur est élevé et le recyclage est donc superflu. En réduisant la quantité des produits dérivés devant être récupérés ou éliminés, l'efficacité des catalyseurs de l'acrylonitrile augmente la sélectivité de plus de 75 %.

De grandes quantités d'acide cyanhydrique et d'acétonitrile se forment dans le réacteur ainsi que de petites quantités d'acroléine, d'acide acétique, d'acide acrylique, de cyanure d'éthyle et de méthacrylonitrile. La réaction produit également un gros volume d'« eau de réaction » - en tout, environ 1,5 tonnes par tonne d'acrylonitrile, dont 1 tonne environ provient de la réaction principale et 0,5 tonnes de réactions annexes.

Les effluents gazeux du réacteur contiennent des oxydes de carbone (de l'oxydation totale du propylène) et du propane (en raison des impuretés dans l'alimentation au propylène). Certaines particules fines de catalyseur sont entraînées avec le gaz de réaction et renvoyées dans le réacteur après capture par les cyclones (en dedans ou en dehors du réacteur). Des catalyseurs d'appoint spécialement formulés sont régulièrement ajoutés aux réacteurs d'acrylonitrile pour maintenir la capacité d'action et de sélection du catalyseur et remplacer les fines perdues du catalyseur.

11.2.3 Système de refroidissement

Les effluents gazeux du réacteur doivent être éteints à température de condensation et l'excès d'ammoniac éliminé. En raison de la présence d'impuretés, il est impossible de recycler l'ammoniac et celui-ci doit donc être éliminé à l'acide sulfurique. Il existe deux possibilités pour le système de refroidissement :

- * refroidissement et traitement à l'acide en une seule étape (« refroidissement acide »)
- * refroidissement et traitement acide en deux étapes (« refroidissement basique »).

Dans le « **refroidissement acide** », les effluents gazeux du réacteur sont mis en contact avec une solution de circulation faite d'acide sulfurique et de sulfate d'ammonium dans de l'eau. De l'acide sulfurique frais est ajouté pour préserver l'acidité du circuit et éviter une percée d'ammoniac. De l'eau ou, si possible, des courants recyclés de l'usine sont ajoutés pour équilibrer les pertes par évaporation résultant du refroidissement des effluents gazeux chauds du réacteur. Le catalyseur est également éliminé du flux de refroidissement et est entraîné dans la liqueur de sulfate d'ammonium, ce qui rend une purge nécessaire afin d'éviter une sursaturation de sulfate d'ammonium dans la solution circulante. Le catalyseur est éliminé de la purge par dépôt ou/et filtrage et le sulfate d'ammonium est récupéré par cristallisation pour produire un dérivé commercialisable. L'étape de cristallisation produit un courant de liquide résiduaire contenant du sulfate d'ammonium, des substances organiques et, peut-être, des fines catalytiques.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> * Rendements de récupération d'acrylonitrile plus élevés en raison du faible pH * Production diminuée de polymères dans la section de refroidissement * Possibilité de réutiliser les courants d'eaux usées 	<ul style="list-style-type: none"> * Consommation d'énergie supplémentaire pour l'unité de cristallisation

Dans le « **refroidissement basique** », les deux étapes peuvent être exécutées soit dans une seule cuve, en deux étapes, soit dans deux cuves différentes. Au cours de la première étape, les effluents gazeux du réacteur sont tout d'abord éteints à l'eau. Les pertes d'eau sont compensées par ajout d'eau fraîche ou recyclage des courants d'eaux résiduaire de l'usine. Seules les particules fines du catalyseur sont éliminées des effluents gazeux du réacteur. L'ajout d'eau entraîne la formation de composés organiques à point d'ébullition élevé (par oligomérisation) et de sels d'ammonium (par neutralisation de l'ammoniac avec des acides organiques). Ces produits sont purgés du système, ce qui génère un courant de résidus contenant des sels d'ammonium, des acides organiques et des polymères organiques.

Dans la seconde étape, le gaz est traité isothermiquement à l'acide sulfurique pour éliminer l'ammoniac. De l'acide frais doit être ajouté pour préserver l'acidité, mais aucun ajout d'eau n'est requis.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> * Élimination séparée des particules fines du catalyseur et de l'ammoniac * Seul un petit courant de déchets contenant du sulfate d'ammonium est produit 	<ul style="list-style-type: none"> * Récupération diminuée d'acrylonitrile en raison du pH élevé en section de refroidissement * Augmentation de la production de polymères dans la section de refroidissement

11.2.4 Unité de sulfate d'ammonium

Le sulfate d'ammonium peut être traité par cristallisation de sorte à former un produit commercialisable. Certains procédés intègrent l'étape de cristallisation dans la section d'extinction du procédé principal

tandis que d'autres éliminent la solution de sulfate d'ammonium de façon à obtenir un produit en cristaux dans une unité distincte. Les courants d'effluent du procédé de cristallisation sont traités soit biologiquement, soit physiquement, soit chimiquement, soit incinérés dans des installations centrales appropriées.

11.2.5 Section de récupération

Après élimination de l'ammoniac lors du refroidissement, les substances organiques sont normalement éliminées des effluents gazeux de réacteur par épuration à l'eau froide. Les gaz d'évacuation de l'épurateur contiennent principalement de l'azote (commençant par l'alimentation en air vers le réacteur), des oxydes de carbone, du propane, du propylène et de l'oxygène inaltérés et des quantités mineures d'acrylonitrile, d'acide cyanhydrique et autres substances organiques. Selon la configuration de l'usine, d'autres impuretés pourraient quitter le procédé par cette voie.

Le liquide d'épuration passe dans une colonne de distillation extractive (colonne de récupération) dans laquelle les produits d'acrylonitrile et d'acide cyanhydrique sont séparés dans les distillats d'acétonitrile. L'acétonitrile est, de préférence, raffiné pour former du sel pour la vente, mais il peut aussi être isolé dans une autre colonne et incinéré (avec récupération d'énergie). L'acétonitrile peut également passer (en solution aqueuse) d'un courant latéral de la colonne de récupération vers un épurateur dans lequel il est épuré par les effluents gazeux. Le fond de la colonne de récupération contient des composés organiques à point d'ébullition élevé (pour incinération) et quelques sels d'ammonium et/ou de sodium d'acides organiques (pour traitement des eaux usées).

11.2.6 Purification

Les distillats de la colonne de récupération contenant de l'acrylonitrile, de l'acide cyanhydrique et une petite quantité d'eau sont distillés pour produire des produits à l'acrylonitrile et à l'acide cyanhydrique. Dans certains modèles d'usine, les « colonnes de têtes » (pour raffiner l'acide cyanhydrique) et la « colonne de séchage » (pour éliminer l'eau) se combinent pour réduire la consommation d'énergie.

L'acide cyanhydrique peut être incinéré ou transformé en d'autres produits sur place, ou vendu (si un marché existe pour cela). S'il est stocké, il faut le maintenir à basse température et préserver son acidité en ajoutant de l'acide acétique, de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique ou du dioxyde de soufre pour prévenir la polymérisation. En raison de la nature réactive ou toxique de l'acide cyanhydrique, ce produit ne se conserve pas sur des périodes allant au-delà de quelques jours. Si le matériel ne peut pas être vendu ou utilisé, alors il est brûlé. Tous les sites doivent donc avoir la capacité de détruire la totalité de l'acide cyanhydrique produit.

Le dérivé de l'acide cyanhydrique peut ensuite être mis à réagir dans des installations distinctes (hors de portée de ce procédé) pour produire [InfoMil, 2000 n°83] :

- * cyanure de sodium (NaCN) par réaction avec la solution d'hydroxyde de sodium
- * cyanhydrine d'acétone (ACH) avec acétone
- * mandélonitrile (BCH) avec benzaldéhyde
- * 1,4-diaminobutane (DAB) avec acrylonitrile et hydrogène
- * pyrrolidine (PRD) comme dérivé du DAB.

L'étape finale est la purification de l'acrylonitrile entraînée dans un courant latéral de la colonne d'acrylonitrile. Le fond de la colonne d'acrylonitrile contient des nitriles à point d'ébullition très élevé devant être purgés de la section de purification de l'usine. Par protection contre les réactions possibles de polymérisation pendant la conservation de l'acrylonitrile, de petites quantités d'inhibiteurs, tels que le EMHQ (l'éther mono-méthylque d'hydroquinone), sont ajoutées :

La colonne de séchage et la colonne d'acrylonitrile peuvent fonctionner à basse pression pour diminuer la température de distillation et réduire la formation de polymère d'acrylonitrile.

11.2.7 Substances chimiques auxiliaires

Une variété de substances chimiques auxiliaires est utilisée au cours du procédé, notamment :

- acide sulfurique (pour neutralisation de l'ammoniac inaltéré)
- catalyseur (oxydes de métaux lourds tels que Mo, Bi, Fe, Sb ou Te sur silice)
- hydroquinone (comme stabilisant d'acrylonitrile en cours)

- éther mono-méthylque d'hydroquinone (comme stabilisant d'acrylonitrile)
- acide acétique (pour contrôle de pH en cours et stabilisation de l'acide cyanhydrique)
- carbonate de sodium (pour contrôle de pH en cours)
- dioxyde de soufre (stabilisant de l'acide cyanhydrique)
- acide phosphorique (stabilisant de l'acide cyanhydrique)

11.2.8 Aspects énergétiques

L'ammoxydation du propylène en acrylonitrile est une réaction exothermique. Si l'installation de base (zone du réacteur, zone de refroidissement, récupération et purification) est considérée comme une boîte noire recevant de la chaleur totale (eau d'alimentation de chaudière, vapeur, électricité) et générant de la chaleur totale (vapeur, condensats), alors l'équilibre est positif (c'est-à-dire que l'installation de base est capable d'exporter de l'énergie). L'excès net d'enthalpie d'une installation de base d'acrylonitrile est dans une fourchette de 340 à 5700 MJ / t d'acrylonitrile. La chaleur de réaction sert à produire la vapeur pour des usages tels que la couverture des besoins en chaleur du procédé d'acrylonitrile, le fonctionnement du compresseur d'air de réaction (au moyen d'une turbine) et l'exportation de la vapeur à haute et basse pressions vers le site.

Après lavage, les effluents gazeux sont oxydés thermiquement avec récupération d'énergie. La chaleur est également récupérée de l'eau de lavage épurée pour préchauffer l'alimentation de la colonne de récupération et vaporiser l'ammoniac et le propylène. La chaleur latente de vaporisation du propylène et de l'ammoniac est récupérée pour refroidir l'eau d'épuration.

11.3 Niveaux de consommation et d'émissions

Les performances présentées ici portent sur la consommation de matériel et d'énergie et sur les niveaux d'effluents gazeux et liquides, les co-produits et les déchets produits en service normal d'une usine d'acrylonitrile. Les courants d'effluent de l'usine sont quantifiés avant et après le traitement. Les courants avant traitement sont désignés sous l'appellation de « courants d'effluents » tandis que le terme « émissions » décrit les courants qui sont déchargés (définitivement) dans l'environnement.

11.3.1 Consommation de matières premières et d'énergie

11.3.1.1 Facteurs ayant une influence

La consommation de matières premières et d'énergie dans le procédé d'acrylonitrile peut être influencée par des facteurs tels que le choix du catalyseur, le taux de production et la configuration de l'installation de récupération [CEFIC, 2000 n°107].

Sélectivité du catalyseur. Les équations stoechiométriques pour l'ammoxydation du propylène et les principales réactions collatérales en jeu sont comme suit :

	Formule de réaction	Énergie (ΔH)
Formation d'acrylonitrile	$C_3H_6 + NH_3 + 1,5O_2 \rightarrow CH_2=CHCN + 3H_2O$	-515 kJ/mol C_3H_6
Formation HCN	$C_3H_6 + 3NH_3 + 3O_2 \rightarrow 3HCN + 6H_2O$	-942 kJ/mol C_3H_6
Formation d'acétonitrile	$C_3H_6 + 1,5NH_3 + 1,5O_2 \rightarrow 1,5CH_3CN + 3H_2O$	-545 kJ/mol C_3H_6
Formation de CO	$C_3H_6 + 3O_2 \rightarrow 3CO + 3H_2O$	-1078 kJ/mol C_3H_6
Formation de CO ₂	$C_3H_6 + 4,5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	-1926 kJ/mol C_3H_6

Bien que l'acrylonitrile soit le produit principal, l'acide cyanhydrique et l'acétonitrile sont des co-produits intéressants pour certains producteurs. De l'eau de rejet et des dérivés d'oxydes de carbone résultent de l'oxydation du propylène, de l'acrylonitrile et autres produits dérivés associés.

Le rendement en acrylonitrile, exprimé comme le nombre de moles d'acrylonitrile produit par mole de propylène consommé, est une mesure des performances du réacteur et il est indicateur de l'efficacité et de la sélectivité du catalyseur dans la conversion du propylène en acrylonitrile. Une certaine perte de sélectivité en acrylonitrile peut être compensée par les crédits résultant des co-produits (HCN, acétonitrile), en fonction de leur valeur pour les producteurs individuels.

Les coûts du propylène sont prédominants dans les coûts de production de l'acrylonitrile dans une mesure d'environ 60 %. Les coûts relatifs à l'ammoniac représentent normalement environ 15 % des coûts de production. La nature utilitaire de cette activité et la sensibilité du processus économique qui en résulte pour les prix du propylène soulignent l'importance de la sélectivité du catalyseur pour les produits évalués.

Les développements en matière de catalyseurs ont permis une amélioration du rendement en acrylonitrile d'environ 62 à 77-80 % depuis l'introduction du processus Sohio en 1960. Ce résultat est le fruit d'une combinaison d'améliorations dans la formulation des catalyseurs, de meilleures procédures de fabrication de catalyseur et de l'usage d'accélérateurs et de modérateurs. Le Tableau 11.2 présente les rendements de réaction (à l'exclusion des pertes de l'étape de séparation) selon les catalyseurs disponibles en commerce.

Composition du catalyseur	Rendement en acrylonitrile (%)*
Phosphomolybdate de bismuth	62
Antimoniate d'uranium (C-21)	68
Molybdate de bismuth accéléré (C-41)	70 - 72
Molybdate de bismuth accéléré (C-49)	73 - 75
Antimoniate de tellure et de fer (NS733B/C/D)	72 - 77
Antimoniate de fer et d'uranium (MAC-3)	75 - 77
Molybdate de bismuth à composants multiples (C-49MC)	77 - 80

*Estimations seulement : en effet, les producteurs considèrent les données de performances réelles pour le catalyseur comme commercialement confidentielles

Tableau 11.2 : Rendements de réaction des catalyseurs d'acrylonitrile
[CEFIC, 2000 n°107]

Influence du taux de production. La distribution cinétique des produits de réaction dépend de certains facteurs (comme les rapports d'alimentation, le chargement du catalyseur, la température et la pression). La sélectivité relativement à l'acrylonitrile est affectée de façon adverse par les augmentations de pression et le chargement du catalyseur (autrement dit, la formation d'acrylonitrile est moins efficace à des débits de production plus élevés).

Influence de la configuration des installations de récupération. L'utilisation de la matière première et de l'énergie affecte également l'efficacité des étapes de récupération de produit et de purification. Elle est fonction de la configuration de chacune des installations individuelles.

11.3.1.2 Consommation des matières premières

Le propylène et l'ammoniac sont les principales matières premières consommées dans la fabrication d'acrylonitrile, mais un catalyseur « d'appoint » représente un autre élément important. On peut également considérer l'air comme matière première pouvant être enrichie à l'oxygène afin d'augmenter la capacité du réacteur. L'acide sulfurique sert à neutraliser l'ammoniac inaltéré et sa consommation est liée aux performances de la réaction d'ammoxydation.

Le coût unitaire et la consommation spécifique des matières premières sont des données maintenues confidentielles par les producteurs en raison de leur impact sur le caractère concurrentiel de la procédure de fabrication, mais le Tableau 11.3 présente des fourchettes raisonnables. Puisque les taux de consommation des matières premières sont associés, aucune unité ne peut assurer simultanément les chiffres les meilleurs pour tous les paramètres. Les fourchettes de valeurs sont fonction du catalyseur (type, âge, addition d'un catalyseur d'appoint), de la configuration de l'usine de traitement et des conditions de service. La consommation minimale théorique (de la principale réaction seulement avec un rendement de 100 %) sera de 0,78 t de propylène et de 0,33 t d'ammoniac / tonne d'acrylonitrile. Ceci dit, en pratique, 85 % de l'alimentation en propylène est converti en produit commercialisable (acrylonitrile, acétonitrile, acide cyanhydrique).

	Taux de consommation *
Consommation de propylène	1,03 – 1,15 t C ₃ H ₆ / t acrylonitrile
Consommation d'ammoniac	0,45 – 0,55 t NH ₃ / t acrylonitrile
Consommation de catalyseur d'appoint	0,3 – 0,7 kg catalyseur / t acrylonitrile

Remarque* Les valeurs en réservoir prenant en compte les pertes dans les zones de refroidissement, de récupération et de purification

Tableau 11.3 : Consommation normale en matière première
[CEFIC, 2000 n°107]

11.3.1.3 Consommation d'énergie

L'ammoxydation du propylène est une réaction hautement exothermique. Les usines d'acrylonitrile ne sont pas des exportateurs nets d'énergie du fait que la chaleur de la réaction sert à produire de la vapeur sous haute pression (qui, à son tour, peut servir à alimenter les compresseurs d'air), est exportée et fournit de l'énergie aux unités de séparation et de purification en aval. La fourchette d'exportation d'énergie va de 340 à 5700 MJ/t d'acrylonitrile [CEFIC, 2000 n°107]. Cette fourchette est vaste parce que les usines d'acrylonitrile produisent un certain nombre de courants d'effluents gazeux et liquides pouvant être récupérés comme combustibles dans les fours, les groupes électrogènes ou les chaudières à vapeur. L'optimisation de l'équilibre énergétique est donc normalement assurée sur une base intégrée au site. De plus, chaque usine européenne d'acrylonitrile est intégrée diversement dans l'ensemble du site, donnant ainsi des configurations différentes et une multiplicité de techniques de récupération d'énergie. Lorsque l'on compare les performances énergétiques d'unités de production d'acrylonitrile, l'électricité requise pour produire de l'oxygène (pour enrichir l'air) doit aussi être prise en compte pour être exhaustif.

11.3.2 Courants gazeux

Les courants d'évacuation de gaz provenant de l'installation de base sont présentés dans la Figure 11.5. Dans de nombreux cas, le courant d'évacuation est brûlé en torchère, oxydé (thermiquement ou par catalyse), ou envoyé vers la chaudière ou le groupe électrogène (annexé à l'installation de base ou à une installation locale centralisée). Ce courant est souvent combiné avec d'autres courants, rendant difficile la détermination la contribution réelle d'un courant spécifique d'effluent à l'ensemble des émissions mais, par convention, on suppose que l'efficacité de la combustion est de 100 %.

11.3.2.1 Ventilation de l'absorbeur

Les absorbeurs sur les effluents gazeux de réacteur (après élimination de l'ammoniac) forment un courant général qui contient principalement de l'azote, du propylène inaltéré, du propane (impureté dans le propylène d'alimentation), du CO, du CO₂, de l'argon et de petites quantités de produits de réaction. Le courant est normalement saturé d'eau. Les niveaux de COV (propane) dépendent de la pureté de l'alimentation en propylène mais, normalement, le courant d'effluent avant traitement contient des polluants dans les fourchettes indiquées dans le Tableau 11.4.

Il existe encore une usine en Europe qui évacue ce type de courant directement dans l'atmosphère, mais cette situation est normalisée par l'installation d'un équipement d'oxydation. Le reste des usines européennes soumet déjà les courants d'effluents à l'oxydation thermique ou catalytique soit dans des unités spécialisées, soit dans une unité locale centralisée, afin d'assurer les fourchettes d'émissions indiquées dans le Tableau 11.4.

Paramètre (toutes valeurs en kg/t d'acrylonitrile)	Prétraitement (courant d'évacuation brut d'absorbeur)		Post-traitement (après oxydation)	
	Données CEFIC	Données CE	Données CEFIC ^(e)	Données CE
COV	15 – 80 Exceptionnellement 130 ^(a)	^(f)	0 ^(b)	^(g)
CO	50 – 100	100 - 150	0 ^(b)	0
CO ₂	70 – 400		190 – 730 (900) ^(a)	
NOx	0,03 - 0,04		0,5 ^(c) – 2,0 ^(d)	
Ammoniac		0,1 – 0,3		0,1 – 0,3
Acide cyanhydrique		0,5 – 1,5		0,2 – 0,3
Hydrogène		0,5 – 1,0		0 – 0,8

a. Quand de l'acétonitrile est rejeté du procédé par le courant d'évacuation de l'absorbeur.
b. On assigne une valeur 0 par convention en cas de traitement par oxydation.
c. Quand le courant d'évacuation de l'absorbeur est détruit dans une unité centrale, aucune valeur spécifique n'est assignée. L'analyse se complique encore davantage du fait que ce courant est souvent détruit en combinaison avec d'autres courants.
d. Cette fourchette inclut des configurations de 2 types différents : Oxydant thermique spécialisé des effluents gazeux d'acrylonitrile ou incinérateur polyvalent brûlant également d'autres courants d'effluents liquides.

Le chiffre le plus bas correspond au système de combustion en deux étapes conçu pour réduire les émissions de NOx.
e. La fourchette exclut l'installation européenne sans traitement des évacuations.
f. Les composants de COV avant traitement sont (en kg/t d'acrylonitrile) : acétonitrile (1 - 7), acroléine (0,1 - 0,3), acrylonitrile (0,2 - 3,0), éthène (5 - 9), propane (50 - 70) et propylène (25 - 40) [EC VOC Task Force, 1990 n°116].
g. Les composants de COV après traitement sont (en kg/t d'acrylonitrile) : acétonitrile (0 - 1,8), acroléine (0), acrylonitrile (0,2 - 0,7), éthène (0 - 3,8), propane (0 - 30) et propylène (0 - 15) [EC VOC Task Force, 1990 n°116].

Tableau 11.4 : Fourchettes européennes de concentration des évacuations d'absorbeur avant et après traitement
[CEPIC, 2000 n°107] [EC VOC Task Force, 1990 n°116].

11.3.2.2 Évacuations diverses

Les installations de base contiennent un certain nombre d'évacuations diverses (comme des colonnes de distillation et des événements des réservoirs) qui sont traitées par torchage, oxydation thermique et lavage à l'eau. Les techniques d'oxydation ne présentent aucune émission de COV dans l'atmosphère, mais elles dégagent des gaz de combustion. Les techniques d'épuration réduisent les émissions d'acrylonitrile à moins de 20 mg/m³.

Une usine néerlandaise d'acrylonitrile en 1992 déclarait [EEA, 1999 n°118] des émissions de COV de 0,44 kg / tonne de production d'acrylonitrile (avec un taux de production de 166 kt/an). Les émissions de COV sont attribuées à des fuites d'appendices / pompes (62 %), au torchage ou à des perturbations (35 %), aux conditions de stockage et de manutention (2 %), à la combustion (0,1 % et à d'autres émissions liées au procédé (1 %). Le contenu global des émissions de COV était constitué de méthane (1 %), d'éthylène (3 %), d'acrylonitrile (18 %), de HCFC (1 %) et autres hydrocarbures (77 %).

L'acrylonitrile est émis à partir des réservoirs de stockage d'acrylonitrile, des réservoirs de vidange d'acrylonitrile, des réservoirs de stockage de production et pendant le chargement dans des wagons, des camions-citernes et des barges. On peut recourir à des écrans de flottement interne au lieu de réservoirs à toit fixe pour réduire les émissions d'acrylonitrile jusqu'à 95 % et les épurateurs à eau ont une efficacité d'élimination allant jusqu'à 99 % (voir le Tableau 11.5).

	Facteur d'émission pour évacuations de stockage (g/t produit)	
	Avant traitement	Après traitement (lavage à l'eau)
Stockage (acrylonitrile brut) ⁽¹⁾	48	0,5
Stockage (réservoirs de captage d'acrylonitrile) ⁽¹⁾	128	1,3
Stockage (acrylonitrile) ⁽¹⁾	531	5,3
Manutention (chargement de camion-citerne)	167	1,7
Manutention (chargement de péniche)	150	1,5
1. Réservoirs à toit fixe, moitié plein, 27 °C		

Tableau 11.5 : Émissions de stockage et manutention d'acrylonitrile
[Rentz, 1999 n°114]

Un exemple réel de données de performances est fourni dans le Tableau 10.6.

Source	Type d'émission	Polluant	Facteur d'émission / génération (kg / tonne d'acrylonitrile produit)
Absorbeurs (avant incinérateur)		Acétonitrile	49 *
		Propane	54 *
		Propylène	24 *
		CO	67 *
		CO ₂	194 *
		Acrylonitrile	1,30 *
		HCN	4,22 *
Réchauffeur de	Combustion	CO	Facteur d'émission discontinu

démarrage		NOx COV	Facteur d'émission négligeable Facteur d'émission négligeable
Torchères de sortie (efficacité à 99 %)	Sources ponctuelles	Acrylonitrile	0,008
		HCN	0,015
		SO ₂	0,038
		C ₃ H ₆ /C ₄ H ₈	0,0005
		NOx	1,08
Épurateurs d'effluents gazeux	Sources ponctuelles	Acrylonitrile	0,004
		HCN	0,019
Usine d'acrylonitrile, réservoir, (dé)chargement	Fuite	Acrylonitrile	0,038
		HCN	0,002
		Total COV	0,022
		NH ₃	0,003
* Il s'agit d'une charge d'effluent, non d'un facteur d'émission puisque le courant des effluents gazeux n'a pas encore été traité			

Tableau 11.6 : Émissions atmosphérique en 1999 d'une usine d'acrylonitrile aux Pays-Bas [InfoMil, 2000 n°83].

11.3.3 Courants aqueux

Les courants aqueux provenant de l'installation de base sont présentés dans la Figure 11.5. Comme pour les courants gazeux, il est difficile de quantifier les contributions aux installations centrales de traitement biologique. Chaque installation assigne les divers courants aux techniques de traitement appropriées en diverses proportions, mais la fourchette européenne de valeurs pour le flux total de carbone des usines d'acrylonitrile est estimée à 0,4 – 1,0 kg/t d'acrylonitrile [CEFIC, 2000 n°107].

11.3.3.1 Unité de refroidissement

La réaction produit de l'eau qui est purgée sous forme d'effluent purifié. Les courants d'effluent de refroidissement contiennent une combinaison de sulfate d'ammonium et toute une gamme de composés organiques, généralement à point d'ébullition élevé, dans une solution aqueuse. Dans la plupart des cas, le sulfate d'ammonium est récupéré sous forme de co-produit cristallin ou il est traité pour produire de l'acide sulfurique. Le reste du courant contenant des composés lourds peut être traité de façon à éliminer le soufre, puis être incinéré ou traité biologiquement. Le courant contenant des composants légers est traité biologiquement ou recyclé sur l'installation d'acrylonitrile pour réutilisation. Le Tableau 11.7 présente des données d'effluents avant et après traitement.

		Prétraitement (effluent brut de refroidissement)	Post-traitement (émission finale)
Effluents (courants combinés)	Unités	Fourchette	Fourchette
Flux total	kg/t acrylonitrile	350 – 900	-
Sulfate d'ammonium	p%	15 – 37	-
Total carbone	p ppm	15000 – 25000	-
Flux total de carbone	kg/t acrylonitrile	5,3 – 18	0 – 1**
* Le traitement peut être réalisé biologiquement ou par incinération.			
** Par convention, au moins 90 % de COT sont détruits par traitement biologique.			

Tableau 11.7 : Les fourchettes européennes de valeur pour l'effluent d'refroidissement avant et après traitement [CEFIC, 2000 n°107].

11.3.3.2 Résidus de l'épouseur

L'eau utilisée pour absorber les échantillons organiques dans les absorbeurs a éliminé l'acrylonitrile et l'acide cyanhydrique dans la colonne de récupération. Le reste de l'eau est traité dans la colonne d'épuration dans laquelle les composants légers s'élèvent et peuvent être récupérés sous forme d'acétonitrile. Les composants lourds et l'excès d'eau produite dans les réacteurs sont éliminés au fond de la colonne sous forme de courant d'eau aqueux. Ce courant est traité par concentration évaporative. Le distillat est traité biologiquement et le courant lourd concentré brûlé (avec l'énergie récupérée) ou recyclé. Les concentrations d'effluent avant et après traitement sont présentées dans le Tableau 11.8.

		Prétraitement (fonds bruts d'épurateur)	Post-traitement (émission finale)
Effluent	Unités	Fourchette	Fourchette
Flux total	kg/t acrylonitrile	500 - 2000	-
Total carbone	p ppm	4000 - 20000	-
Flux total de carbone	kg/t acrylonitrile	8 - 15	0,1 – 0,4 **

* Le traitement peut être réalisé biologiquement ou par incinération.

** Par convention, au moins 90 % de COT sont détruits par traitement biologique.

Tableau 11.8 : Fourchettes européennes de valeur pour l'effluent des fonds d'épurateur avant et après traitement
[CEFIC, 2000 n°107].

11.3.3.3 Flux discontinu d'eaux usées

Le nettoyage des équipements de procédé pour des raisons de service ou avant des opérations de maintenance génère des courants discrets d'effluent. Le nombre de ces opérations dépend en grande partie de la gestion d'entretien. Cet effluent est généralement dirigé vers une station centrale d'épuration. Le Tableau 11.9 présente la charge polluante d'un courant combiné d'eaux résiduaires (eau de procédé et eau de refroidissement) provenant d'une usine d'acrylonitrile, avant et après traitement dans une station centrale d'épuration.

Polluant	Charge de polluant avant traitement (kg / tonne d'acrylonitrile)	% d'élimination dans une station centrale d'épuration	Facteur d'émission (kg / tonne d'acrylonitrile)
DCO	32	93	2,24
Kjeldahl-N	3,0	95	0,15
Cyanure	0,10	≥99	-
Acrylonitrile	0,049	≥99	-
Sulfate	0,003	3 % de boues avec eaux usées	-
Molybdène	0,005	3 – 4 % de boues avec eaux usées	-

Remarque : L'usine d'acrylonitrile a une capacité annuelle de 190 kt.

Tableau 11.9 : Productions imprévues et émissions d'eau en 1999 en provenance d'une usine d'acrylonitrile aux Pays-Bas
[InfoMil, 2000 n°83].

11.3.4 Co-produits et déchets

Co-produit d'acide cyanhydrique. De l'acide cyanhydrique se produit dans les réacteurs d'acrylonitrile et peut être récupéré comme distillat de tête de la première colonne du train de purification. Le catalyseur utilisé dans les réacteurs d'acrylonitrile décide de la quantité d'acide cyanhydrique produite dans une fourchette de 90 à 120 kg / tonne de production d'acrylonitrile [CEFIC, 2000 n°107]. L'acide cyanhydrique est soit vendu, soit converti sur place en d'autres produits.

Co-produit d'acétonitrile. De l'acétonitrile se produit dans les réacteurs d'acrylonitrile et est séparé comme distillat de tête de la colonne d'épurateur. L'acétonitrile brut est produit dans une fourchette de 5 à 32 kg/t d'acrylonitrile. Le taux est déterminé par le catalyseur utilisé dans les réacteurs d'acrylonitrile [CEFIC, 2000 n°107]. De l'acide cyanhydrique est aussi présent dans ce cours dans une proportion de 0,1 à 0,3 kg/t d'acrylonitrile [CEFIC, 2000 n°107].

Co-produit de sulfate d'ammonium. Du sulfate d'ammonium est produit dans la zone de refroidissement du procédé dans une proportion de 115 à 200 kg/t d'acrylonitrile [CEFIC, 2000 n°107].

Déchets entraînés par le catalyseur à l'acrylonitrile. La réaction d'ammoxydation a lieu dans des réacteurs à lit fluidisé et le catalyseur est retenu dans les réacteurs au moyen d'une combinaison de cyclones. Les cyclones ne sont pas efficaces à 100 % et un peu du catalyseur sort des réacteurs et quitte le procédé à travers le système de refroidissement. Le taux de perte de catalyseur est dans une fourchette de 0,3 à 0,7 kg/t d'acrylonitrile, mais peut dépasser cette proportion en cas de pannes d'équipements (perte

d'efficacité du cyclone, colmatage des pieds plongeants et des arroseurs rotatifs par exemple) [CEFIC, 2000 n°107]. Le catalyseur usé a la même composition que le catalyseur vierge (c'est-à-dire, oxydes de métaux sur support de silice).

Le Tableau 11.10 présente les courants réels de déchets (avant traitement) d'une usine d'acrylonitrile.

Type de déchets dangereux	Facteur d'émission (kg / tonne d'acrylonitrile)	Destination
Catalyseur d'acrylonitrile	0,4	Une petite partie recyclée, la plus grosse partie destinée à l'usine de sulfate d'ammonium
Huile ZA (contaminants organiques et inorganiques du cristalliseur)	70 - 80 *	Incinérateur et récupération de soufre
Déchets dangereux à petite échelle	0,34	En partie incinérés, en partie recyclés, en partie en stockage de déchets
Boues de curage et autres boues avec eau/huile	0,65	Incinération après déshydratation
* Non connu avec exactitude, une partie provient d'une autre usine.		

Tableau 11.10 : Production imprévue d'eau en 1999 d'une usine d'acrylonitrile aux Pays-Bas [InfoMil, 2000 n°83].

11.3.5 Exemple d'usines

Ces informations n'ont pas été rassemblées de façon coordonnée selon un protocole paneuropéen, bien que de tels protocoles puissent exister au niveau de chaque États membres. Les données relatives se présentent sous divers formats et doivent être considérées comme des exemples grandeur nature de performances. Pour une interprétation exacte, d'autres informations sont requises de la part des pays membres.

	Usine 11 Interne n° B5 (capacité de 240 kt/an d'acrylonitrile)
Gaz rejeté	Concentrations maximales d'émission en ½ h – moyenne : NH ₃ max. 1 mg/m ³ . CO max. 10 mg/m ³ . NO ₂ max. 374 mg/m ³ . Substances organiques à l'oxygène, max. 900 mg/m ³ . Très nombreuses sources d'émissions diffuses différentes.
Eaux usées	<u>Données brutes :</u> courant 1 vers traitement final : COT 1800 mg/l (50 m ³ /h) courant 2 vers traitement final : NH ₃ -N 240 mg/l (5 m ³ /h) courant 3 vers incinération : COT 550 000 mg/l (11.5 m ³ /h) <u>Émissions :</u> courant 1 : 3,3 kg COT/t d'acrylonitrile courant 2 : 0,04 kg NH ₃ /t d'acrylonitrile courant 3 : 230 kg COT/t d'acrylonitrile
Déchets solides	69 tpa de catalyseur utilisé avec Mo, Bi, Co, Cr, Ni (recyclage) 150 tpa résidus organiques de distillation (combustion) 100 tpa de boues provenant de procédés pétrochimiques (combustion)
Énergie	Réaction exothermique - 56 t/h de vapeur à 30 bar et 3 t/h de vapeur à 5 bar sont envoyés dans d'autres établissements. Consommation d'électricité de 2,7 MW

Tableau 11.11 : Données relatives aux émissions et à la consommation d'une usine d'acrylonitrile allemande [UBA (Germany), 2000 n°91]

11.4 Techniques à prendre en considération pour déterminer les MTD

11.4.1 Conception du procédé

11.4.1.1 Méthode

Par comparaison à ses prédécesseurs, le procédé de production d'acrylonitrile reposant sur l'ammoxydation de propylène est moins cher, permet de construire de plus grosses unités (plus de 100 kt/an) et assure de meilleures performances en termes écologiques. Toutes les usines d'acrylonitrile de l'UE utilisent maintenant le procédé d'ammoxydation de propylène dans un réacteur à lit fluidisé dénommé « Procédé BP-Sohio ». Récemment, Monsanto-Solutia a breveté son propre procédé qui ressemble au procédé BP-Sohio.

De l'air pur ou légèrement enrichi en oxygène peut être utilisé dans la réaction. L'air enrichi permet d'obtenir une plus grosse production dans un volume donné de réacteur et est souvent utilisé comme technique de décongestionnement, mais son avantage écologique (réduction du volume des effluents gazeux) est marginal.

11.4.1.2 Récupération des co-produits

De l'acide cyanhydrique est récupéré du procédé, théoriquement pour réutilisation et/ou vente, mais cela dépend de la demande du marché. Même s'il y a un marché, les usines de production doivent être équipées de sorte à permettre le brûlage de tout l'acide cyanhydrique récupéré.

L'acétonitrile peut être purifié de sorte à obtenir un produit de qualité commerciale. La purification demande des investissements et de l'énergie est n'est justifiée qu'en fonction de l'existence d'un marché rentable : sans quoi, l'acétonitrile purifié est brûlé comme combustible.

L'ammoniac en excès, non converti dans la réaction, est mis à réagir avec de l'acide sulfurique de façon à produire une solution de sulfate d'ammonium qui peut être vendue comme fertilisant. La cristallisation est la seule façon d'obtenir du sulfate d'ammonium réutilisable. La section de récupération du sulfate d'ammonium inclut également des équipements qui permettent l'élimination des substances organiques et les particules fines de catalyseur. Le sulfate d'ammonium peut aussi être converti en acide sulfurique dans une unité spécialisée.

11.4.1.3 Équipements de stockage et de chargement

En raison des propriétés dangereuses de l'acrylonitrile et de l'acide cyanhydrique, les considérations de sécurité sont particulièrement importantes en ce qui concerne le stockage et la manutention. L'acrylonitrile a une capacité d'auto-polymérisation si des initiateurs sont présents et inflammables. Des agents de stabilisation peuvent cependant être ajoutés au produit et des mesures prises pour prévenir l'entrée accidentelle d'impuretés qui pourraient, soit réagir fortement, soit entraîner une réaction d'emballement.

L'acrylonitrile est normalement conservé dans des réservoirs sous azote à pression atmosphérique. Il convient de prendre soin d'abord comme il convient les propriétés inflammables de l'acrylonitrile. De même, une quantité minimale d'oxygène doit être présente dans la solution pour assurer la stabilité de l'acrylonitrile. Les événements des réservoirs sont normalement dérivés vers des épureurs à eau qui assurent des émissions à très faible teneur en acrylonitrile dans l'air.

Les systèmes de chargement d'acrylonitrile dans des camions- ou wagons-citernes sont normalement équipés de dispositifs de retour de vapeur afin de minimiser les dégagements ou de passer à une technique appropriée de traitement (comme le lavage à l'eau). Des émissions d'acrylonitrile pendant les opérations de chargement sont minimisées en purgeant de façon appropriée les conduites et les connexions de raccord avant décrochage. Les évacuations de purge sont ensuite envoyées vers un système de retour de vapeur ou traitées.

L'acide cyanhydrique n'est pas conservé en gros volumes : on utilise normalement un bassin tampon de petit volume pour faciliter sa réutilisation continue ou sa destruction. Lorsque l'acide cyanhydrique est vendu, la capacité de stockage est minimisée, conformément aux conditions requises d'expédition.

11.4.1.4 Consommation de matières premières

Le facteur de loin le plus important pour que la consommation de matière première soit plus élevée que la consommation stoechiométrique est la capacité limitée d'action et de sélection du catalyseur à l'acrylonitrile. Des progrès importants ont été faits dans la réduction des pertes de matières premières en employant des catalyseurs plus performants et des efforts sont encore faits, principalement sous l'impulsion de facteurs économiques. Le choix du catalyseur a pour but de maximiser la production d'acrylonitrile vendable, mais aussi celle d'acide cyanhydrique et d'acétonitrile. Une fois le catalyseur choisi, la réaction est soigneusement contrôlée de façon à :

- (i) optimiser les rendements, régler la température et la proportion des réactants, en particulier la teneur en oxygène.
- (ii) préserver les rendements élevés en effectuant une analyse fréquente (voire continue) du gaz de réaction.
- (iii) protéger les catalyseurs contre toute perturbation grâce à des mesures du type fermeture automatique et des systèmes fiables de verrouillage

Les performances de la réaction dépendent également de l'efficacité de la fluidisation du fait qu'une mauvaise fluidisation provoque des points à haute température sur lesquels le propylène est soumis à la combustion. Certains des facteurs importants à prendre en compte sont : la distribution de gaz ; la bonne conception et le bon entretien des cyclones et les pieds plongeants ; les instructions de service ; les équipements visant à déboucher l'arroseur à la fermeture ou de souffler les pieds plongeants en cas de colmatage ; la consommation du catalyseur et la surveillance des températures.

La perte de matières premières est réduite par un système de récupération d'acrylonitrile conçu de façon appropriée en aval de la réaction et le choix des conditions optimales sur toute l'usine (c'est-à-dire, le pH, les températures, la nature, la concentration et la méthode d'injection des inhibiteurs) afin d'éviter les réactions collatérales ou de dégradation des produits souhaités.

Les pertes de produits intéressants avec les déchets organiques ou les effluents aqueux peuvent être minimisées par l'optimisation des conditions de récupération, mais cela représente une quantité moindre par comparaison aux autres facteurs de perte mentionnés plus haut.

De l'acide cyanhydrique pur est obtenu dans toutes les unités d'acrylonitrile comme partie intégrante du modèle standard. Il est souhaitable de valoriser l'acide cyanhydrique, souvent sous forme de cyanhydrine d'acétone utilisable comme matière première d'alimentation. La conservation de l'acide cyanhydrique est peu recommandable, le but étant de maximiser la fiabilité des procédés d'aval et de contrôler la procédure de distillation de l'acide cyanhydrique afin d'en maintenir la qualité.

On peut obtenir de l'acétonitrile pur comme produit dérivé, mais cela requiert un système spécialisé de récupération. Comme seulement de petites quantités d'acétonitrile sont co-produits (en fonction du type de catalyseur), la récupération de cette substance n'est pas profitable pour tous les producteurs. Les options ouvertes sont soit de brûler l'acétonitrile, parfois avec les effluents gazeux de l'absorbeur, soit de le purifier.

11.4.1.5 Consommation des utilités

L'utilisation de l'électricité et de la vapeur représente une part importante des coûts de production de l'acrylonitrile. L'eau brute peut être une source de problèmes écologiques importants (particulièrement, dans des endroits chauds et secs) et sa consommation est une conséquence des choix relatifs au procédé et à la gestion.

La sélectivité du catalyseur à l'acrylonitrile et l'équilibre thermique sont liés entre eux. Un catalyseur efficace a un taux élevé de conversion de propylène en produits de valeur et un faible taux de combustion de propylène. Plus le catalyseur est efficace, moins il y a production de vapeur pendant la réaction et dans la section de récupération thermique en aval du réacteur. L'équilibre énergétique de l'usine dépend également de facteurs locaux tels que la présence d'unités de récupération d'acétonitrile ou de sulfate d'ammonium, mais les unités d'acrylonitrile sont généralement des exportateurs nets de vapeur.

La réutilisation de cette énergie dans le complexe est un problème clé et un système approprié de gestion d'énergie au niveau du site est un outil essentiel pour assurer des performances de haut niveau dans une unité d'acrylonitrile. De la vapeur à haute pression (à plus de 30 bar) est produite pendant l'étape de réaction et est envoyée soit dans des compresseurs d'air à turbine, soit utilisée pour produire de l'électricité hors de l'unité d'acrylonitrile, soit encore exportée vers un réseau local.

La consommation de vapeur à l'intérieur de l'usine de base d'acrylonitrile est principalement destinée à la distillation. La consommation de vapeur des nouvelles colonnes de distillation peut être optimisée en utilisant des méthodes standard de conception. Des colonnes existantes peuvent utiliser des techniques de réorganisation en plateau ou de remballage, mais la consommation réduite de vapeur est souvent secondaire pour le décongestionnement de la capacité de l'usine.

Les plus gros consommateurs de puissance d'une unité d'acrylonitrile sont les compresseurs d'air. Les moyens habituels de réduire la consommation d'énergie des compresseurs peuvent être appliqués (c'est-à-dire, modèle efficace ou réduction des chutes de pression) et des améliorations mineures peuvent aussi être obtenues en utilisant des soudages par air chaud ou à la flamme. Dans les climats chauds en particulier, une somme importante d'énergie électrique est consommée dans les unités de réfrigération requises pour condenser et refroidir l'acide cyanhydrique.

11.4.2 Émissions dans l'air

La partie flamande de la Belgique dispose d'un système juridique qui demande que les gaz rejetés du réacteur et de l'absorbeur soient incinérés et que les effluents gazeux de l'incinérateur soient soumis à une valeur limite d'émission d'acrylonitrile de $0,2 \text{ mg/m}^3$. Les effluents gazeux de la distillation de produit du réacteur et des opérations de remplissage doivent être nettoyés pour se conformer à cette VLE d'acrylonitrile « générale » (non spécifique à un secteur) de 5 mg/Nm^3 (pour des flux de masse d'au moins 25 g/h) [VITO, 1999 n°53].

De même, les Pays-Bas ont une réglementation spéciale (3,5/29,3 a) pour la production d'acrylonitrile. Ces dispositions demandent que les effluents gazeux de l'absorbeur et du réacteur soit envoyés vers une chaudière ou un incinérateur et la concentration d'acrylonitrile dans le gaz d'échappement ne peut pas excéder les $0,5 \text{ mg/Nm}^3$ (la limite de détection pour les très bonnes analyses). Les émissions de la distillation des produits de réaction et des émissions dégagées par les pertes de déplacement relatives au stockage des produits (intermédiaires) doivent être conformes aux normes générales d'émission du NeR ($5 \text{ mg d'acrylonitrile/Nm}^3$ si le courant de gaz brut contient $25 \text{ g d'acrylonitrile/h}$ ou plus).

Les documents de référence allemands (VDI 3862, Blt. I de 4/87 et Blt. II de 2/91) définissent des limites minimales de détection pour l'analyse d'acrylonitrile. Avec la DIF, la limite de détection est de $0,5$ ou $0,3 \text{ mg/m}^3$ (selon le type d'échantillonnage). Avec les détecteurs PND (détecteurs de sélections d'azote de phosphore), la limite de détection est de $0,05 \text{ mg/m}^3$.

11.4.2.1 Effluents gazeux des événements de l'absorbeur

Les effluents gazeux de réaction dans le courant quittant l'absorbeur de procédé contiennent des éléments non condensables (azote, oxygène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, propylène, propane et argon), de même que de l'eau vaporisée et des traces de contaminants organiques. Dans certains cas, l'acétonitrile produit pendant la réaction est entraîné dans ce courant.

Le volume du courant peut être réduit en utilisant l'air enrichi au lieu de l'air normal des réactions, mais cela pourrait ne pas toujours être économiquement viable. Le courant d'effluents gazeux peut aussi être réduit en améliorant l'efficacité du catalyseur.

L'oxydation thermique ou catalytique peut être utilisée pour traiter ce courant, entraînant la destruction presque totale des polluants organiques (99,9 % de destruction selon [InfoMil, 2000 n°83] et le CEFIC a, par convention, assumé une efficacité de 100 % de destruction. Normalement, une unité de récupération de la chaleur (génération de la vapeur) est associée à l'oxydant. La température élevée de la destruction de l'acrylonitrile peut toutefois rendre nécessaire un carburant de support, en particulier si le réservoir est isolé à l'azote au lieu d'un isolement atmosphérique [Environment Agency (E&W), 1999 n°7].

L'incinération auto-thermique qui rend superflu le besoin de carburant de support est également envisagée sur une installation et le coût est estimé à 10 millions £, mais une technologie alternative sera mise en œuvre [ENDS Report, June 2000 n°119].

11.4.2.2 Incinération des résidus

Une usine d'acrylonitrile peut prévoir des équipements pour incinérer les résidus de procédé et pour brûler l'acide cyanhydrique. Ces équipements produisent des gaz de combustion. La magnitude et la composition des gaz de combustion dépendent de l'utilisation d'équipements externes et de la disponibilité de consommateurs d'acide cyanhydrique.

La technique pour minimiser ce courant inclut la réduction de la formation de résidus à l'étape de la réaction (en surveillant la réaction) et la garantie de bonnes conditions de fonctionnement (pour réduire la perte de produits intéressants dans les courants de résidus et pour éviter la dégradation de produits valables dans l'unité).

Normalement, aucun traitement spécifique des gaz de combustion n'est prévu (sauf pour récupération de chaleur), hormis lorsque des particules fines de catalyseur sont présentes dans les résidus ; un filtre électrostatique est ensuite, normalement, utilisé pour recueillir les particules.

11.4.2.3 Réservoirs de stockage

Le dégagement d'acrylonitrile dans l'atmosphère pendant le stockage peut être important et les réservoirs de stockage peuvent être ventilés vers un emplacement sûr. Pour protection contre toutes réactions possibles de polymérisation en cours de stockage, de petites quantités d'inhibiteurs peuvent être ajoutés. L'un de ces inhibiteurs, l'éther de mono-méthylque d'hydroquinone (EMHQ), requiert de petites quantités d'oxygène dissous pour être efficace. Les pertes de respiration du réservoir sont souvent minimisées par une méthode appropriée (comme une structure de toit flottant interne pour les réservoirs de stockage), suivie par un lavage.

Des orientations détaillées sur le stockage et la manutention d'acrylonitrile peuvent se trouver dans une note régulièrement mise à jour fréquemment utilisée dans le secteur industriel [CEFIC -Acrylonitrile Sector Group, 1995 n°145]. On peut accéder à cette note sur le site Web du CEFIC (<http://www.cefic.org>). En voici les points clés :

- * Les réservoirs de stockage doivent présenter les plus petites dimensions compatibles avec les conditions requises d'expédition et de réception. Il est préférable d'éviter des temps de stockage supérieurs à six mois pour minimiser la dégradation de la qualité de l'acrylonitrile.
- * Les réservoirs de stockage d'acrylonitrile ne requièrent aucune isolation ou réfrigération. De la peinture blanche doit être envisagée pour la surface extérieure du réservoir de stockage dans les climats chauds afin de minimiser l'augmentation de température.
- * L'agitation des réservoirs de stockage sur les unités de production est recommandée tant pour l'uniformité de l'échantillonnage que pour l'ajout d'inhibiteurs. L'agitation se réalise au mieux en pompant un courant de recirculation à travers les éjecteurs maintenus à proximité du fond du réservoir.
- * L'acrylonitrile doit être stocké sous une couverture d'azote afin d'éviter les mélanges explosifs de vapeur.
- * Pour les périodes prolongées de stockage d'AN, il est recommandé de surveiller la concentration d'oxygène pour s'assurer que les inhibiteurs restent efficaces.
- * L'acrylonitrile doit être géré en circuit fermé. Cela peut se faire en utilisant des lignes de retour de vapeur pendant le chargement et le déchargement. En l'absence d'un système de retour de vapeur, les vapeurs déplacées dans le réservoir doivent ensuite être entraînées vers une unité de traitement à la vapeur.

11.4.2.4 Flux divers des événements

Les événements peuvent provenir de différents équipements, notamment : des cuves de procédé, des équipements de chargement, des analyseurs de procédé, des connexions d'échantillonnage, des soupapes de sécurité et des événements de maintenance. Les événements contiennent normalement des produits intéressants (acrylonitrile, acide cyanhydrique ou acétonitrile) dilués par des gaz non condensables (propylène, dioxyde de carbone, azote, oxygène). Voici certaines des techniques utilisées pour minimiser ces flux :

- * équilibre en phase gazeuse pendant les opérations de transfert et de chargement
- * systèmes clos d'échantillonnage
- * procédures appropriées de service pour nettoyer l'unité avant maintenance

Les évacuations sont normalement traitées dans des épureurs d'eau. Lorsqu'il est probable que de grosses quantités de propane et de propylène sont présentes, le flux peut être brûlé en torche.

11.4.2.5 Émissions fugaces

Des émissions fugaces provenant des procédés d'acrylonitrile sont généralement faibles parce que la pression de procédé est modérée. Les émissions fugaces consistent principalement en acrylonitrile, en acide cyanhydrique, en acétonitrile, en propylène et en propane. En raison de leur nature toxique, les valeurs limites permises pour l'acrylonitrile et l'acide cyanhydrique dans l'air environnant sont très basses (2 ppm et 10 ppm respectivement dans la plus grande partie de l'Europe). Pour des raisons de sécurité professionnelle, avec les avantages écologiques qui en résultent, des mesures de grande envergure ont été prises pour prévenir les dégagements et les détecter à un stade précoce de sorte que des mesures correctives puissent être prises promptement. Des techniques de prévention sont décrites dans la Section 5.3.1.3.

11.4.3 Émissions dans l'eau

Le procédé à l'acrylonitrile produit de l'eau à l'étape de réaction et le refoulement de l'eau du procédé représente une partie essentielle de la conception de toutes les usines d'acrylonitrile. De nombreuses techniques différentes sont utilisées en fonction des circonstances individuelles et de l'emplacement de l'unité de production. Les principales étapes impliquent normalement la concentration de contaminant dans un cours d'eau par évaporation (avec effet simple ou multiple). Le flux concentré de contaminants est géré de plusieurs façons différentes, selon le modèle de l'usine, notamment : brûlage du flux ou recyclage des autres parties du procédé afin de maximiser la récupération de produits commercialisables avant le brûlage du flux contaminé. Le flux d'eau « propre » récupéré de ces procédés de concentration est ensuite traité, normalement, dans des stations d'épuration biologiques avant déchargement dans les masses d'eau. Les unités de traitement biologique peuvent prendre la forme, soit d'une installation locale centralisée, soit d'une usine spéciale de traitement de l'acrylonitrile.

On rapporte également des cas d'oxydation en milieu humide des eaux usées à partir de la colonne de désorption des eaux usées, suivi par la récupération de sulfate d'ammonium. Il existe également des cas de traitement d'épuration, au charbon actif en poudre, de l'acrylonitrile et des effluents de la colonne de désorption des eaux usées traitées [Environment Agency (E&W), 1999 n°7]. Des rapports ont également été produits sur l'usage de colonnes d'eaux usées pour la récupération de l'acide cyanhydrique et de l'acrylonitrile [InfoMil, 2000 n°83].

L'efficacité de l'élimination dans une station d'épuration centrale traitant les effluents à l'acrylonitrile a également fait l'objet de rapports comme suit [InfoMil, 2000 n°83] :

DCO : 93 %	Acrylonitrile ≥ 99 %
KJ-N : 95 %	SO ₄ ²⁻ : 3 % de boues avec eaux usées
CN- : ≥ 99 %	Mo : 3 – 4 % de boues avec eaux usées

Sur le site de la BASF à Teeside, en Angleterre, une unité de gazéification des déchets liquides est en construction pour traiter les courants d'effluents du liquide de procédé provenant d'un certain nombre de procédés différents, notamment d'une usine d'acrylonitrile. L'unité a un coût en capital de 16 millions £. Le gazogène fonctionne à une pression de 29 bar et à une température de 1200 – 1400 °C et peut gérer 13 tonnes de déchets par heure. L'atmosphère réductrice du réacteur produit un gaz de synthèse constitué de 35 % d'hydrogène et de 27 % de monoxyde de carbone avec du dioxyde de carbone et de l'azote. Les gaz d'échappement du réacteur de gazéification sont refroidis, nettoyés et passent dans un système de récupération de chaleur à deux étapes. Le gaz de synthèse nettoyé est brûlé dans les chaudières existantes et l'effluent déchargé. L'unité doit théoriquement réduire de façon significative la décharge de DCO et d'ammoniac dans la rivière Tees ainsi que les émissions d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre et de particules dans l'air. La consommation d'énergie est elle aussi réduite. La technologie pourrait intéresser d'autres procédés brûlant les déchets organiques avec une teneur élevée en azote [ENDS Report, June 2000 n°119].

11.4.4 Déchets solides

Le catalyseur fluidisé est soumis à une opération d'attrition, provoquant la création de particules fines qui ne peuvent pas toutes être capturées par les cyclones du réacteur. Les particules fines sont entraînées à l'extérieur du réacteur et sont recueillies dans le système de refroidissement. La production de particules fines de catalyseur peut être minimisée en sélectionnant un catalyseur résistant à l'attrition. Il convient également de faire attention à la surveillance appropriée de la température de réaction et la quantité de fines particules récupérées doit être fréquemment évaluée : ce sont là de bonnes mesures du fonctionnement du réacteur.

Quelle que soit la technique de refroidissement, le catalyseur utilisé est récupéré à partir de la phase liquide aqueuse au cours de laquelle il est séparé par dépôt et/ou filtrage. Le catalyseur usé récupéré est normalement brûlé ou éliminé dans une décharge sous licence. L'état du catalyseur récupéré le rend peu approprié pour réutilisation dans les réacteurs mais, dans certaines circonstances, le catalyseur récupéré peut être traité pour récupération des métaux.

11.4.5 Résidus liquides

Les **résidus lourds** sont récupérés à partir du système de récupération (particules fines de catalyseur et substances organiques lourdes) et du fond des colonnes de désorption (composés / polymères organiques lourds). Les productions imprévues peuvent être minimisées par des techniques telles que :

- * la réduction de la formation des fines et des pertes de catalyseur
- * la prévention de la dégradation des produits en utilisant des conditions de service adoucies et l'addition de stabilisants
- * la maximalisation de la récupération des produits intéressants à partir des flux de déchets
- * la sélection du catalyseur

Les flux de résidus lourds peuvent être concentrés, puis incinérés (soit sur place, soit hors site), si possible avec récupération de chaleur.

Lorsque le co-produit d'**acide cyanhydrique** ne peut pas être réutilisé ou vendu, il doit être constamment détruit pour en éviter le stockage. La méthode de destruction est soit le brûlage en torchère dans une torchère spécialisée, soit le brûlage dans un incinérateur local. Lorsqu'une usine n'a pas de sortie pour réutilisation de l'acide cyanhydrique, le courant peut être minimisé dans une certaine mesure par optimisation des conditions de réaction. Si une unité de réutilisation de l'acide cyanhydrique est présente, le courant résiduaire est minimisé en assurant une qualité constante de l'acide cyanhydrique distillé et la fiabilité de l'unité de réutilisation de l'acide cyanhydrique en aval.

Lorsque le dérivé d'**acétonitrile** ne peut pas être vendu pour une raison ou une autre, alors l'acétonitrile est normalement incinéré avec récupération de l'énergie. L'acétonitrile peut être renvoyé avec les effluents gazeux de l'absorbeur, mais cette disposition doit être prévue à l'étape de conception.

11.5 Meilleures techniques disponibles

Comme expliqué au Chapitre 6, les meilleures techniques disponibles (MTD) pour un procédé de COGV sont établies en prenant en compte les trois niveaux de MTD dans l'ordre de précedence suivant : MTD procédé illustratif (le cas échéant) ; MTD générale de COGV ; enfin, toute MTD horizontale pertinente. Les techniques suivantes sont des MTD pour procédé illustratif dans la production d'acrylonitrile.

11.5.1 Choix du procédé

L'ancien procédé de production d'acrylonitrile basé sur l'ajout d'acide cyanhydrique à de l'acétylène n'est plus utilisé aujourd'hui et ne représente plus une MTD. La MTD repose actuellement sur l'ammoxydation du propylène dans un réacteur à lit fluidisé avec récupération ultérieure d'acrylonitrile. La récupération pour la vente des principaux co-produits, l'acide cyanhydrique, l'acétonitrile et le sulfate d'ammonium, peut devenir une MTD selon les conditions locales. La MTD peut aussi permettre un choix entre l'air atmosphérique et l'air enrichi à l'oxygène et entre le degré chimique et le degré de polymérisation de la matière première entrante, le propylène.

11.5.2 Conception de l'installation

La MTD pour l'acétonitrile consiste à récupérer et purifier cette substance afin de la revendre ou de la brûler avec récupération de la chaleur (le marché mondial actuel est considérablement inférieur à la production résultant de la fabrication d'acrylonitrile).

Indépendamment de la présence de puits fiables en aval, la MTD pour l'acide cyanhydrique pur récupéré consiste à :

- * réutiliser l'acide cyanhydrique sur place ou le vendre
- * prévoir des torchères de dimensions adéquates et/ou des installations d'incinération pour détruire l'acide cyanhydrique lorsque celui-ci ne peut être réutilisé
- * minimiser la quantité et la durée du stockage d'acide cyanhydrique (conformément aux exigences des procédés en aval ou du transport)

La MTD pour le sulfate d'ammonium résultant de la neutralisation de l'excès d'ammoniac est soit la cristallisation et la vente à l'industrie des fertilisants, soit le traitement dans une unité spécialisée dans la régénération de l'acide sulfurique.

La MTD pour les flux de purge du fonctionnement normal contenant des substances organiques est :

- * premièrement, de minimiser ces flux entre autres, par l'équilibrage des pressions et pendant les opérations de transfert et de chargement, de prévoir des systèmes d'échantillonnage en circuit fermé et mettre en place des procédures de service appropriées pour nettoyer l'unité avant les opérations de maintenance.
- * acheminer les gaz vers un système de récupération ou vers un système de traitement des gaz d'évacuation (comme un incinérateur, un oxydant thermique, une torchère ou un laveur). Les purges de décharge d'urgence qui, en raison de leur gros flux, pourraient surcharger les équipements de contrôle, n'ont pas les mêmes limites d'émission que les purges de routine.

Pour la MTD concernant les équipements de stockage et de chargement, se référer à la Section 6.3. En raison de la nature dangereuse de l'acrylonitrile et de l'acide cyanhydrique, les mesures de sécurité de la MTD en question sont requises dans la conception des équipements de stockage et de chargement pour la production d'acrylonitrile :

- * éviter l'intrusion d'impuretés qui risqueraient de réagir dangereusement avec l'acrylonitrile
- * éviter les risques d'incendie des réservoirs et pendant l'expédition en prenant en compte l'inflammabilité de l'acrylonitrile, de l'acide cyanhydrique, de l'acétonitrile et de tout flux intermédiaire stocké dans les péniches, les camions- ou wagons-citernes utilisés pour transporter ces produits (inertage à l'azote par exemple)

- * minimiser la quantité et la durée du stockage de l'acide cyanhydrique (conformément aux exigences des procédés en aval ou du transport) et surveiller la température, les inhibiteurs et la couleur de tout matériel stocké
- * prévoir des bassins de rétention pour les équipements de stockage afin de prévenir la pollution du sol et de l'eau en cas de déversement
- * équiper les systèmes de chargement d'acrylonitrile, d'acétonitrile et d'acide cyanhydrique (wagons-citernes seulement) pour les camions et wagons-citernes avec un système de retour de vapeur afin de minimiser les évacuations gazeuses puis les acheminer vers un système de traitement ultérieur (comme un épurateur à eau)

11.5.3 Émissions dans l'air

Les divers flux de purges identifiés sont les suivants :

- * les effluents gazeux provenant de l'absorbeur
- * les gaz de combustion de l'oxydation des déchets de procédé
- * les flux de purge divers
- * les émissions fugitives La MTD pour réduire les gaz de combustion de l'adsorbeur consiste à utiliser un système de traitement des gaz comme ceux cités ci-dessous :

Minimisation du volume des effluents gazeux de l'adsorbeur et de la charge de polluant :

- * La priorité consiste à réduire la quantité des effluents gazeux générés par l'absorbeur par tonne d'acrylonitrile en utilisant un catalyseur plus efficace et en optimisant les conditions de réaction/fonctionnement. L'utilisation d'air enrichi et/ou de propylène à faible degré de polymérisation répondent à cette condition préalable, mais ceci doit être évalué après une analyse complète des coûts / bénéfices (c'est-à-dire incluant les coûts/bénéfices de la production d'oxygène). Bien que l'enrichissement en oxygène de l'air de la réaction puisse réduire le volume des effluents gazeux, les procédés à base d'air ou d'air enrichi sont tous deux des MTD.
- * Les catalyseurs sont sélectionnés de sorte à maximaliser le rendement des produits intéressants (c'est-à-dire, acrylonitrile, acide cyanhydrique et acétonitrile) et à minimiser la production des déchets. Lorsque l'acrylonitrile est le seul produit, alors le choix du catalyseur MTD peut donner un rendement > 75 % (acrylonitrile).

Traitement des effluents gazeux de l'acrylonitrile :

- * La MTD pour le reste des effluents gazeux de l'absorbeur consiste en la destruction des substances organiques dans un appareil d'oxydation thermique ou catalytique spécialisé, dans un incinérateur commun ou dans une chaudière. Dans tous les cas, la MTD inclut une valorisation énergétique normalement sous forme de production de vapeur).

La MTD pour les flux de purge divers consiste en un traitement, soit dans le circuit de traitement des gaz relargués de l'absorbeur, soit dans la déverse vers une torche commune pour destruction totale des substances organiques. D'autres flux de purge peuvent être traités par d'autres techniques telles que l'épuration par lavage, qui permettra le recyclage des composants récupérés.

La performance des systèmes de traitement du flux de purge doit cibler les concentrations d'acrylonitrile (moyennes horaires) < 0,5 mg/Nm³ (limite de détection dans les évacuations) pour les systèmes d'oxydation et < 5 mg/Nm³ pour les systèmes d'épuration par lavage.

Les MTD pour les émissions fugitives sont généralement concomitantes à celles avec pour éviter l'exposition des opérateurs à l'acrylonitrile. Ceci est basé sur 1 observation de seuils < 2 ppm d'acrylonitrile dans l'air environnant pour une exposition de 8 heures par jour. Les mesures pour minimiser les émissions fugitives sont décrites dans la Section 6.3.

11.5.4 Émissions dans l'eau

Les flux contaminés d'effluent aqueux incluent :

- * Les effluents de la section de refroidissement (contenant du sulfate d'ammonium)
- * Les flux de résidus de l'extracteur épuiseur
- * Les flux discontinus (eau de nettoyage avant les opérations de maintenance par exemple).

La MTD inclut la cristallisation du sulfate d'ammonium pour la vente comme fertilisants ou son traitement dans une unité spéciale pour la régénération de l'acide sulfurique.

La MTD pour les flux d'eau est le traitement préalable par distillation afin de réduire la teneur en hydrocarbures légers et de concentrer ou de séparer les hydrocarbures lourds dans le but de réduire la charge organique avant le traitement final. La MTD pour les flux d'hydrocarbures légers et lourds récupérés est de les soumettre à un traitement complémentaire pour récupérer les éléments utiles (comme l'acétonitrile) avant combustion avec valorisation énergétique.

La MTD consiste ici à transférer les effluents vers une station d'épuration locale, centrale ou externe comprenant un traitement biologique pour mettre à profit la haute biodégradabilité des polluants organiques. Lorsqu'aucun équipement de traitement biologique n'est disponible sur place, un effluent de qualité équivalente peut être obtenu en utilisant les techniques de distillation. L'application de la MTD permet d'obtenir un niveau d'émission de 0,4 kg de carbone organique total / t d'acrylonitrile (basé sur un taux de destruction des substances organiques de 90 %).

11.5.5 Sous-produits et déchets

La MTD consiste à maximaliser la réutilisation des sous-produits sous forme d'acide cyanhydrique, d'acétonitrile et de sulfate d'ammonium, bien que les circonstances locales et la situation du marché puissent représenter un facteur négatif.

Si de l'acide cyanhydrique ne peut pas être récupéré pour une raison ou une autre, alors la MTD consiste en le détruire en torchère ou en incinérateur ayant une capacité correspondant à toute la production d'acide cyanhydrique (même lorsqu'une unité de réutilisation fiable existe en aval).

Si cela est prévu au stade de la conception, la MTD pour l'acétonitrile brut consiste à le récupérer de l'unité de base pour une purification ultérieure. Sinon, la MTD pour l'acétonitrile consiste à brûler le flux d'acétonitrile liquide brut (avec récupération d'énergie) ou à mélanger l'acétonitrile brut avec le flux d'évacuation de l'absorbeur pour brûlage (avec récupération d'énergie).

La MTD pour le sulfate d'ammonium consiste en la récupération sous forme de cristaux ; si la récupération n'est pas possible, alors envisager la conversion en acide sulfurique.

La MTD pour les particules fines générées par le catalyseur consiste en la séparation par dépôt ou filtrage, puis traitement par combustion ou élimination ou par enfouissement.

La MTD pour éviter la production de résidus lourds sont tout d'abord la minimisation par :

- * réduction de la formation de particules fines et réduction des pertes de rendement du catalyseur
- * prévention de la dégradation des produits en utilisant des conditions de fonctionnement douces et l'addition de stabilisants
- * maximalisation de la récupération des produits intéressants à partir des flux de déchets
- * sélection du catalyseur

La MTD pour les résidus lourds dont la production ne peut pas être évitée par les techniques de minimisation consiste en la récupération des fonds de colonne de désorption et/ou du système de refroidissement (refroidissement de base) avec les particules fines de catalyseur, suivi par l'incinération sur place ou hors site.

11.6 Techniques émergentes

Un nouveau développement a récemment été annoncé dans la fabrication d'acrylonitrile dans lequel du propane est utilisé comme source C_3 au lieu du propylène. Ce procédé n'a fait l'objet d'une démonstration qu'à l'échelle d'une installation pilote et aucune expérience n'a encore été menée dans des établissements à l'échelle commerciale [CEFIC, 2000 n°86]. En dépit des avantages en termes de coûts présentés par le propane au lieu du propylène, un changement est peu probable dans un futur proche [Ullmann, 1998 n°80].

Des développements dans les procédés chimiques C_1 ont été annoncés et offrent une nouvelle méthode en deux étapes pour la production d'acrylonitrile [Weissermel & Arpe, 1993 n°59]. Le gaz de synthèse est tout d'abord mis à réagir avec de l'ammoniac à 350 - 600 °C et à une pression allant jusqu'à 35 bar pour produire de l'acétonitrile qui est converti en acrylonitrile par méthylation oxydative avec du méthane. Le dérivé d'acétonitrile résultant de l'ammoxydation du propène peut aussi être converti en acrylonitrile par cette méthode.

Des taux élevés de conversion en acrylonitrile ont également été obtenus à l'échelle du laboratoire à partir d'éthylène, d'acide cyanhydrique et d'oxygène et avec un catalyseur à base de palladium [Ullmann, 1998 n°80].

12 PROCÉDÉ EX EMPLAIRE : DI CHLORÉTHANE / CH LORURE DE VINYLE MONOMÈRE

Du fait que la plus grosse partie du 1,2-dichloréthane (DCE) sert à produire du chlorure de vinyle monomère (CVM) et en raison du degré élevé d'intégration entre ces deux procédés exemplaires, il est logique de les rassembler tous les deux dans ce même chapitre.

12.1 Généralités

Le DCE sert principalement à la production de CVM et celui-ci est à son tour presque exclusivement utilisé dans la fabrication d'un plastique commercialement important, le polychlorure de vinyle (PVC) et les homopolymères et copolymères apparentés. Le CVM est utilisé dans une moindre mesure dans la fabrication de solvants chlorés et un peu de DCE sert à la production d'éthylènediamine. Le procédé de fabrication DCE/CVM est souvent intégré avec les sites de production de chlore en raison de problèmes liés au transport et parce que la chaîne DCE/CVM/PVC est à elle seule la plus grosse consommatrice de chlore.

Capacité de production. Le Conseil européen des producteurs de vinyle (ECVM) représente 90 % de la production européenne de DCE/CVM et l'emplacement de ces sites de production est indiqué dans le Tableau 12.1 ci-dessous.

Pays	Lieu	nb de sites de production de DCE et/ou de CVM	Capacité nominale de CVM (kt/an)
Belgique	Anvers	2*	990
	Jemappes	1	
	Tessenderlo	1	
France	Fos sur Mer	1	1 140
	Jarrie	1*	
	Lavera	1	
	Tavaux	1	
Allemagne	Burghausen	1	1 740
	Gendorf	1	
	Hurth	1	
	Ludwigshafen	1	
	Luelsdorf	1*	
	Marl	1	
	Rheinberg	1	
	Schkopau	1	
	Stade	1*	
Italie **	Porto Marghera	1	450
	Porto Torres	1	
	Ravenne	1	
Pays-Bas	Botlek	1	520
Espagne	Martorell	1	420
	Palos de Moguer	1*	
	Tarragone	1	
Suède	Stenungsund	1	120
R.U.	Runcorn	2*	230
	Wilton	1*	
Total UE*		30	5 610
Norvège	Rafnes	1	470
Total Europe de l'ouest		31	5 910
* Les chiffres portent sur, ou incluent, une unité DCE autonome.			
** L'usine de Brindisi (Italie) a été fermée en début 2000.			

Tableau 12.1 : Emplacement des usines de production de DCE/CVM en Europe occidentale [CEFIC, 1999 n°68]

En 1997, la production de CVM en Europe occidentale était de 5500 kt et la croissance sur la période 1993-1997 était de 1,2 % par an. Si l'on considère qu'environ presque tout le DCE était converti en CVM,

cela équivaut à une production annuelle de DCE de 9400 kt pour l'Europe occidentale [CEFIC, 1999 n°68].

La production mondiale de CVM en 1997 était de 24000 kt, dont 30 % était produit aux États-Unis et 30 % en Asie. Depuis 1998, la capacité de production de CVM a été estimée à 30 000 kt, ce qui implique un taux de réalisation des capacités d'environ 80 % [CEFIC, 1999 n°68].

Le DCE, le CVM et le PVC sont tous des matières relativement faciles à transporter et, du fait que cela crée une occasion de globalisation du marché, l'équilibre entre usage domestique et exportation change constamment. Le marché du DCE/CVM se caractérise donc par la grande variabilité du prix de vente. Les coûts totaux du DCE/CVM varient en fonction de ceux de l'éthylène et du chlore, ce qui suggère un détachement partiel du cycle commercial pétrochimique.

La tendance historique des marges relatives aux charges décaissées pour le DCE et le CVM est indiquée dans la Figure 12.1. Bien que la forme des courbes change peu par rapport aux substances pétrochimiques de bases et aux polyoléfinés, le message qui passe reste le même : il s'agit de marchandises pour lesquelles les augmentations de coûts ne peuvent pas nécessairement se répercuter sur les consommateurs. Toute une gamme de facteurs économiques existe entre les sites de production, et la situation commerciale, pour ceux qui sont du mauvais côté, rend le secteur peu attrayant en temps de repli du marché.

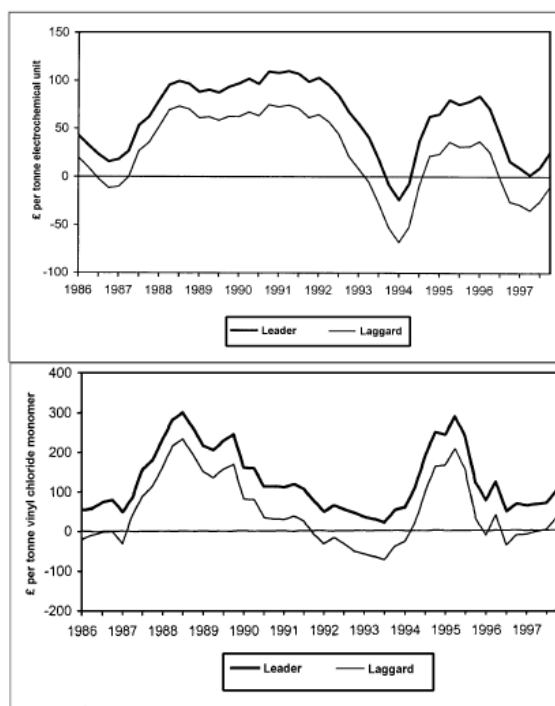


Figure 12.1 : Marges relatives aux charges décaissées pour le DCE et le CVM en Europe occidentale
[Environment Agency (E&W), 1998 n°1]

Les différences entre les coûts de production des chefs de file et des suiveurs sont un indicateur de la marge potentielle pour les producteurs les plus économiques. Ces différences apparaissent dans le Tableau 12.2.

Produit	Leader (£/t)	Suiveur (£/t)	Différence (£/t)
DCE	157	219	62
CVM	264	311	47

Tableau 12.2 : Charges décaissées des leaders et des suiveurs pour le DCE et le CVM (Europe occidentale en 1997)
[Environment Agency (E&W), 1998 n°1]

Les unités de production de DCE/CVM ont généralement des capacités de haut niveau et sont très automatisées. Une unité moderne de CVM est normalement contrôlée par 8 opérateurs par tour et le nombre d'emplois directs dans la production de DCE/CVM au sein de l'UE se situe dans une fourchette de 4 000 à 6 000.

Le Tableau 12.3 présente la consommation normale de matières brutes et les coûts unitaires pour une usine d'envergure internationale produisant 400 kt/an de CVM dans une unité « équilibrée » (soit, pas d'importation ou d'exportation de DCE ou de HCl). Si le CVM est vendu à 410 €/t et les coûts de production sont de 347 €/t, une telle usine dégagera une marge de 25,2 M€/an par rapport à un coût d'investissement de 250 M d'euros [CEFIC, 1999 n°68].

Composant	Utilisation	Coût unitaire	Coût total (€/t de CVM)
Éthylène	0,47 t	400 €/t	188
Chlore	0,60 t	120 €/t	72
Oxygène	0,14 t	40 €/t (Remarque 1)	5,6
Électricité	0,2 MWh	39 €/MWh (Remarque 2)	7,8
Gaz naturel	1 MWh	13 €/MWh	13,0
Vapeur	0,2 t	9 €/t	1,8
Traitement d'effluent		10 €/t	10
Produits/fonctions auxiliaires		10 €/t de CVM	10,0
Main d'œuvre		2,5 M€/an	6,3
Maintenance		8 M€/an (Remarque 3)	20
Frais généraux		5 M€/an (Remarque 4)	12,5
			Total 347

Remarque 1 : L'oxygène en provenance d'une source externe pourrait être plus cher.

Remarque 2 : En excluant la consommation d'énergie pour la production d'oxygène.

Remarque 3 : Selon les biens immobilisés proportionnels

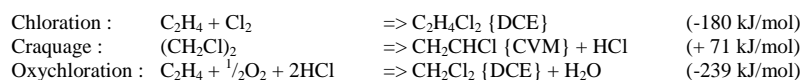
Remarque 4 : Incluant tous les services de l'usine

Tableau 12.3 : Répartition normale des coûts pour une usine de production de 400 kt/an de CVM
[CEFIC, 1999 n°68]

12.2 Procédés et techniques appliqués

Jusqu'aux années 60, le CVM était essentiellement produit par hydrochloration en phase gazeuse de l'acétylène avec de l'acide chlorhydrique (HCl) sur un catalyseur à base de chlorure de mercure. En raison du coût élevé de l'acétylène, toutefois, et étant donnée l'émergence de grands vapocraqueurs fournissant une abondance d'éthylène, la méthode employant l'éthylène a remplacé celle de l'acétylène. La procédure n'est pas employée dans l'UE et n'est économiquement possible que là où du charbon à bas prix peut être utilisé pour produire de l'acétylène à base de carbure [Weissermel & Arpe, 1993 n°59].

Dans le procédé à base d'éthylène, le DCE est synthétisé par chloration d'éthylène (chloration directe) ou par chloration d'éthylène avec HCl et oxygène (oxychloration). Le craquage thermique du DCE pur et sec produit ensuite du CVM et du HCl. Lorsque tout le HCl généré par craquage de DCE est réutilisé dans une unité d'oxychloration et si aucun DCE ou HCl n'est importé ou exporté, alors l'unité de production de CVM est dite « équilibrée » (voir Figure 12.2). En utilisant la chloration directe et l'oxychloration pour la production de DCE, les unités équilibrées assurent un haut degré d'exploitation des dérivés. Les réactions sont représentées par les formules ci-dessous :



12.2.1 Matières premières

Dans une unité équilibrée, les seules matières premières requises sont l'éthylène et le chlore et celles-ci sont généralement fournies au moyen de pipelines provenant d'installations de production à proximité. L'éthylène provient normalement d'un craqueur standard, mais la teneur en propane/propylène doit être contrôlée afin de minimiser la formation de chloropropanes et chloropylènes [Ullmann, 1998 n°80]. Du chlore sec comprimé est requis et, en fonction des facteurs locaux spécifiques, cette matière peut être obtenue à partir de gaz résiduaires de la salle des cuves (contenant des matières inertes du type O_2 , N_2 et CO_2) ou elle peut être revaporisée à partir de chlore liquide. Le choix dépend de la base opérationnelle de l'unité de production de chloralcali et de CVM. La teneur en bromure de l'alimentation en chlore doit être aussi faible que possible afin de minimiser la formation en aval de dérivés bromés. Les matières inertes contenues dans le chlore des gaz résiduaires pourraient entraîner des problèmes d'émission en aval.

Une unité non équilibrée présente les mêmes exigences en termes d'éthylène et de chlore, mais elle peut aussi importer ou exporter de l'acide chlorhydrique gazeux et du DCE. Le HCl peut provenir d'une source externe (récupéré d'une unité de chloration organique ou de production d'isocyanate par exemple) et il peut être utilisé pour produire de l'acide de qualité commerciale. Le DCE est facile à expédier, mais il faut prendre garde à sa pureté parce que cela pourrait affecter la quantité et la qualité des résidus légers et lourds ainsi que le taux de formation de coke dans l'unité de craquage.

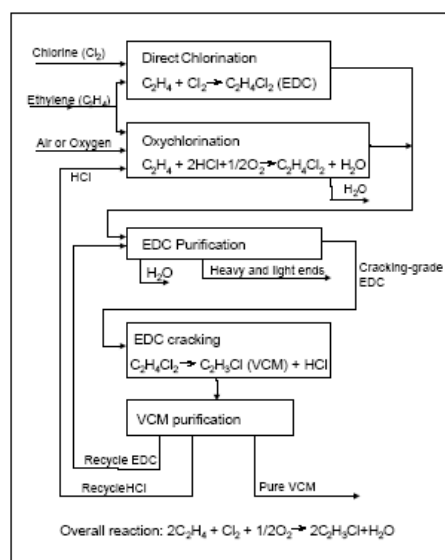


Figure 12.2 : Production équilibrée de DCE et de CVM
[CEFIC, 1999 n°68]

12.2.2 Chloration directe

Dans la chloration directe, le DCE est synthétisé par réaction exothermique d'éthylène et de chlore, généralement en phase liquide, avec le DCE produit servant de support de réaction. Les températures de service sont normalement de 50 à 120 °C et la fourchette de pressions va de la pression atmosphérique à 5 bars. La réaction peut être exécutée avec un léger excédent d'éthylène ou de chlore, selon la variante choisie pour la procédure de réaction de chloration directe. La réaction est catalysée au moyen de chlorures métalliques, normalement du chlorure de fer, mais on peut aussi utiliser des chlorures d'aluminium, de cuivre et d'antimoine. Le produit de réaction est constitué pour plus de 99 % de DCE et pour moins de 1 % d'autres hydrocarbures chlorés (principalement, 1,1,2-trichloréthane et chlorure d'éthyle). Un inhibiteur à l'oxygène, ou peut-être au diméthyl formamide, peut être ajouté afin de réduire

la formation de dérivés chlorés (en particulier, 1,1,2-trichloréthane) par des réactions de substitution. Deux variantes de la réaction par chloration directe sont actuellement utilisées :

* La « **chloration à basse température** » dans laquelle la réaction est exécutée en dessous du point d'ébullition du DCE (moins de 70 °C). Le DCE liquide quittant le réacteur doit généralement être lavé pour éliminer le catalyseur, produisant ainsi du DCE à l'état humide (qui doit être séché et distillé avant craquage) et un effluent liquide (devant être traité). Cette méthode produit légèrement moins de dérivés que la chloration à haute température et permet l'utilisation de matériaux de construction de moindre qualité, mais elle requiert beaucoup d'énergie en raison de la distillation du DCE. Il s'agit, historiquement, de la première méthode de production et c'est toujours la plus répandue en Europe.

* La « **chloration à haute température** » dans laquelle la réaction est exécutée au dessus du point d'ébullition du DCE (plus de 90 °C). Le DCE quitte la section de réaction sous forme gazeuse et il est possible de l'envoyer directement à l'unité de craquage du DCE, rendant ainsi le lavage superflu. On peut également récupérer de l'énergie à partir du courant gazeux chaud.

Les deux procédés génèrent des résidus (impuretés et catalyseur ferreux) et des gaz évacués aériens qui doivent être traités avant émission dans l'atmosphère. Les évacuations contiennent des matières inertes (résultant de l'alimentation au chlore ou de l'ajout intentionnel pour des raisons de sécurité ou de la suppression de formation de dérivés) partiellement saturées de DCE et présentant des traces d'excédents d'éthylène, de chlore et de HCl suite à la réaction ; elles contiennent également des impuretés résultant de l'alimentation en éthylène et en chlore [ECVM, 1994 n°11].

Pour produire une tonne de DCE par chloration directe, 315 kg d'éthylène et 800 kg de chlore sont requis. Cela donne un rendement de 96 à 98 % pour l'éthylène ou de 98 % pour le chlore [Wells, 1991 n°60].

12.2.3 Oxychloration

Par comparaison à la chloration directe, le procédé d'oxychloration présente des coûts d'investissement en capital plus élevés et produit moins de DCE, mais il offre le dispositif de dissipation de HCl qui rend la procédure équilibrée.

Dans l'oxychloration, le DCE et l'eau sont formés suite à la réaction en phase gazeuse du HCl, de l'éthylène et de l'oxygène sur un catalyseur de sel de cuivre à 220-250 °C et 2 – 6 barg. La technologie permettant cette réaction peut être à lit catalytique fixe ou fluidisé. Pour des raisons historiques, les réacteurs à lit fluidisé sont les plus utilisés. Les réacteurs à lit fluidisé sont thermiquement plus uniformes et ont des pressions / températures de service plus basses [Noyes, 1993 n°120]. La réaction est très exothermique et le contrôle de la température est important afin de minimiser la formation de dérivés indésirables. La chaleur de la réaction est récupérée par refroidissement superficiel afin de générer de la vapeur.

L'apport en HCl est recyclé à partir de l'unité de craquage du DCE et de la purification du CVM, mais on peut aussi utiliser des sources externes de HCl gazeux sec d'une pureté appropriée.

La source d'oxygène peut être l'air environnant, l'oxygène ou un mélange des deux. Les circuits d'air demandent une alimentation en air et en éthylène excédant légèrement les quantités stœchiométriques afin d'assurer un degré élevé de conversion du chlorure d'hydrogène, mais cela augmente aussi la formation de dérivés chlorés et produit de plus gros courants de gaz résiduels. Les circuits d'oxygène requièrent un plus gros excédent d'éthylène en alimentation, ce qui permet un fonctionnement à plus basse température avec un meilleur rendement de produit et une réduction significative des dérivés et du volume de gaz évacué (de 20 – 100 fois moindre lorsqu'on utilise de l'oxygène à degré élevé de pureté [Ullmann, 1998 n°80]). Il faut toutefois évaluer ces avantages par rapport au coût de l'énergie dépensée pour produire l'oxygène par fractionnement de l'air.

Les produits de réaction sont séparés du flux de gaz inerte par refroidissement et condensation à des niveaux décroissants de température. Une séparation ultérieure du DCE résiduel dans le mélange de gaz inerte pourrait être souhaitable par adsorption ou absorption et le DCE ainsi capturé pourrait être récupéré par stripping.

Après extinction et condensation, l'eau et le DCE (avec les autres hydrocarbures chlorés organiques) se séparent naturellement en deux étapes du fait que le DCE et la plupart des autres hydrocarbures chlorés ont une faible solubilité dans l'eau. Les exceptions typiques sont le chloral et le chloréthanol qui s'accumulent en phase aqueuse.

L'étape d'oxychloration génère un certain nombre de courants résiduels :

- * des impuretés (comme du monochloréthane et du 1,1,2-trichloréthane) éliminées du DCE de l'oxychlorateur sous forme de produits dérivés de la section de distillation du DCE
- * un courant d'évacuation qui doit être traité avant émission dans l'atmosphère
- * un effluent aqueux provenant de l'extinction en sortie du réacteur et contenant de petites quantités de composés organiques chlorés dissous et, éventuellement, du cuivre (dissous ou en suspension) provenant des fines du catalyseur entraînées hors du réacteur d'oxychloration (réaction à lit fluide seulement)
- * un effluent aqueux résultant de la condensation en sortie de réacteur et de la séparation de phase et contenant également de petites quantités de composés organiques chlorés dissous
- * un catalyseur usé sur base périodique (réacteurs à lit fluidisé seulement)

Du 8-chlorodibenzofurane et d'autres composés apparentés aux dioxines se forment dans les réactions d'oxychloration du fait que de l'oxygène, du chlore et un précurseur organique sont tous présents à des températures élevées en présence d'un catalyseur. Les données de l'OSPAR pour deux installations différentes indiquaient une formation totale de dioxines dans le processus interne de 6 g/an pour un lit fluide, et de 40 g/an pour un réacteur à lit fixe [PARCOM, 1996 n°22]. Ces quantités ne sont toutefois pas émises dans l'environnement du fait que d'autres mesures de contrôle permettent d'assurer les émissions indiquées dans le Tableau 12.15 et la Section 15.5.4.2.

12.2.4 Purification du DCE

LE DCE peut être produit par chloration directe (« brut, à sec »), par oxychloration (« brut en milieu humide »), par recyclage de purification du CVM ou de sources externes. Tout le DCE doit être purifié du fait que sa pyrolyse est susceptible d'inhibition et d'encrassement par des impuretés présentes à l'état de traces. La purification peut impliquer :

- * un nettoyage à l'eau et avec un caustique pour éliminer les traces de HCl, de chlore, de catalyseur entraîné et de matières organiques solubles dans l'eau (chloral, 2-chloréthanol par exemple). Ce processus est souvent intégré avec la chloration directe, en particulier lorsqu'on utilise la méthode de « chloration à basse température ».
- * un séchage azeotropique / distillation des fractions légères dans une ou deux colonnes afin d'éliminer l'eau et les dérivés organiques chlorés avec un point d'ébullition inférieur à celui du DCE (comme le chloroforme, le chlorure d'éthyle ou le tétrachlorure de carbone). Des quantités de DCE sont perdues avec les fractions légères en raison de la présence d'azéotropes.
- * une distillation des fractions lourdes pour éliminer les dérivés organiques et les goudrons avec un point d'ébullition supérieur à celui du DCE (comme le 1,1,2-trichloréthane et les composés C₄). LE DCE pur et sec est emporté par voie aérienne dans la colonne de distillation. Un peu de DCE sera purgé avec les goudrons afin d'assurer la mobilité de ces derniers.
- * d'autres traitements des fractions légères et lourdes (aux étapes de distillation ou de réaction) afin de récupérer davantage de DCE, d'éliminer l'eau des fractions légères ou d'isoler les fractions utiles comme matières premières d'alimentation pour d'autres procédés de chloration.
- * une réaction de chloration pour convertir en fractions lourdes les produits légers qui, sans cela, seraient difficiles à isoler du DCE par distillation.

Cette section génère des évacuations gazeuses qui doivent être traitées avant d'être relâchées dans l'atmosphère, ce qui a normalement lieu dans un oxydant catalytique ou thermique ou dans un incinérateur polyvalent dans lequel les hydrocarbures chlorés sont convertis en acide chlorhydrique gazeux (HCl). Le HCl est consommé dans l'unité d'oxychloration ou converti en acide chlorhydrique aqueux pour usage dans le traitement de l'effluent aqueux (ou ailleurs). Un effluent sera également produit en phase aqueuse en provenance de la colonne de séchage azeotropique du DCE et envoyé vers une section d'épuration des eaux résiduaires. D'autres résidus légers et lourds sont également isolés.

12.2.5 Craquage du DCE

La production de CVM à partir de DCE s'obtient par une réaction de craquage suivie par une désactivation du courant gazeux de procédé. Lorsqu'il est soumis au craquage thermique dans des fours chauffés à des températures d'environ 500 °C, le DCE purifié se divise en CVM et en HCl avec des taux de conversion de 50 à 65 %.

Le refroidissement rapide des essences de pyrolyse est d'une importance majeure pour réduire la formation de goudrons et de dérivés lourds. Le condensat de DCE recyclé froid est souvent utilisé comme support d'extinction.

La pureté de la charge d'alimentation doit être supérieure à 99,5 % du poids pour réduire la formation de coke et l'encrassement du réacteur de pyrolyse. Les accumulations de coke sont régulièrement dégagées pour être éliminées. L'alimentation en DCE doit aussi être sèche afin de prévenir la corrosion des équipements par du chlorure d'hydrogène. Le four est normalement à gaz et les gaz résiduels sont rejetés directement dans l'atmosphère.

On peut également obtenir une déshydrochloration du DCE en CVM par réaction catalytique en phase gazeuse, bien que la méthode ne soit utilisée que par peu de producteurs de CVM [Ullmann, 1998 n°80]. La méthode catalytique est plus sélective par rapport au CVM et diminue la formation de coke (en raison des températures moindres), mais elle présente des coûts élevés pour le catalyseur et demande des périodes plus longues d'arrêt.

12.2.6 Purification du CVM

Après la réaction de craquage, le HCl et le DCE inaltéré sont séparés du CVM par distillation en deux étapes. LE DCE non converti est ramené en phase de purification de DCE et recyclé dans les fours de craquage. Après une étape facultative d'hydrogénation pour éliminer toute trace d'acétylène, le HCl distillé est recyclé comme charge d'alimentation en oxychloration. La plus grosse partie des dérivés volatils sont éliminés avec le flux de HCl en oxychloration. Le CVM liquide ainsi obtenu est transféré en stockage après une étape facultative pour éliminer les dernières traces de HCl. Aucune émission gazeuse n'est produite dans cette section et seules des quantités mineures de déchets (par exemple, catalyseur usé d'hydrogénation et agent alcalin usé pour neutralisation du CVM) sont produites.

12.2.7 Stockage et chargement / déchargement

Les opérations de production de DCE / CVM peuvent impliquer l'usage d'installations de stockage pour le DCE brut et purifié, les dérivés légers et lourds, le HCl et le CVM. Ces installations sont conçues et maintenues de façon à prévenir la pollution des sols, de l'atmosphère et des eaux souterraines résultant de fuites des façons suivantes :

- * Le DCE de diverses qualités et les dérivés chlorés sont généralement stockés dans des réservoirs atmosphériques à température ambiante et sont normalement isolés par un gaz inerte (par ex, de l'azote).
- * Le stockage du CVM se fait dans des sphères ou des réservoirs qui peuvent être soit sous pression à température ambiante, soit réfrigérés approximativement à pression atmosphérique. Des installations de circulation sous pompe peuvent être présentes, incluant probablement, dans la zone de production, une étape de traitement du type séchage, élimination de l'acidité ou ajout de stabilisant.
- * Le stockage de HCl sec liquéfié est généralement assuré dans des cuves en circuit fermé à basses températures.
- * Les usines de production de DCE/CVM ne prévoient normalement pas d'installations de stockage pour le chlore ou l'éthylène du fait que l'alimentation de ces matières se fait directement par pipeline.
- * Les installations de chargement ou de déchargement prévoient généralement des arrangements avec contrepoids, entre le lieu de stockage et les camions- ou wagons-citernes ou les bateaux, afin de réduire les émissions. Des lignes spéciales de CVM liquide et des lignes de gaz de refoulement rendent superflus les décontaminations fréquentes ou les « ramonages » des pipelines. Des raccords de couplage sont également purgés avant l'ouverture (remarque *: le « ramonage » désigne le nettoyage de l'intérieur des conduites en forçant le passage d'un objet à ajustement serré).

Les cuves de stockage atmosphérique sont la principale source d'évacuations gazeuses sous formes d'orifices de respiration et de déplacement de gaz pendant le remplissage et l'isolement à l'azote. Les gaz évacués sont partiellement saturés de DCE et de dérivés chlorés. Des émissions d'air peuvent également se produire suite à [HMIP UK, 1993 n°100] :

- * des accidents majeurs
- * des soupapes de décharge lorsque la pression excède la pression définie
- * des soupapes de pression par soulèvement prématuré ou de petites fuites continues
- * des points de rupture avant maintenance normale
- * des évacuations d'un réservoir de stockage avant inspection des cuves
- * des points d'échantillonnage pour analyse
- * des raccords flexibles avant et après les transferts en camion-citerne

- * des fuites de brides, de joints de pompes, de bagues de soupapes, etc.

En condition normale, on relève quelques effluents liquides, bien que le stockage du DCE en milieu humide et de fractions légères produise des phases aqueuses (contenant du DCE et des fractions légères) qui doivent être drainées et recyclées dans le procédé pour récupération des matières organiques.

12.2.8 Unités intégrées de protection de l'environnement

Les unités suivantes de réduction de la pollution sont fréquemment utilisées sur des usines de DCE/CVM :

- épurateur d'urgence du HCl gazeux
- condensateurs d'évacuations diverses / absorbeurs d'évacuations / adsorbants d'évacuation
- oxydant thermique ou catalytique des gaz d'évacuation avec système d'absorption du HCl
- épurateur des eaux résiduaires (à la vapeur ou à l'air) avec hydrolyse de chloral associée
- traitement des eaux usées avec séparation des boues et neutralisation des effluents acides

Les résidus organiques sont, dans certains cas, réutilisés comme charge d'alimentation pour processus avec solvants chlorés (deux ou trois par unités). Sinon, ils sont incinérés soit sur le site de production de DCE/CVM avec récupération du chlorure d'hydrogène (gazeux ou solution), soit incinérés hors site.

12.2.9 Substances auxiliaires et fonctions

Les substances et fonctions chimiques suivantes peuvent être utilisées dans la production de DCE/CVM.

- * eau de procédé pour nettoyer le DCE brut après chloration directe (« chloration à basse température ») et, dans certains processus, pour servir d'eau de lavage pour oxychloration.
- * hydroxyde de sodium pour nettoyer le DCE brut après chloration directe (basse température seulement), pour nettoyer les gaz évacués de l'oxychlorateur et pour éliminer les traces d'acidité du CVM distillé.
- * catalyseur au chlorure de fer anhydre dans le réacteur de chloration directe.
- * catalyseur d'oxychloration (, à base de chlorure de cuivre) pour remplacer la perte continue de catalyseur dans le procédé à lit fluide et pour compléter le remplacement de la charge de catalyseur dans le procédé à lit fixe.
- * solvant organique pour éliminer les traces de DCE des gaz évacués d'oxychloration après condensation.
- * catalyseur à l'hydrogène ou d'hydrogénation pour hydrogéner des traces d'acétylène.
- * solution d'acide chlorhydrique dans certains procédés de « chloration à basse température » pour éliminer le chlorure de fer à partir de DCE brut.
- * eau de sécurité pour laver l'acide chlorhydrique provenant du craquage quand l'unité d'oxychloration n'est pas totalement opérationnelle ou est fermée.
- * agents anti-encrassement pour certaines chaudières
- * azote pour inertage
- * air ou mélanges d'air/vapeur pour décokage du four de craquage de DCE.
- * vapeur ou air pour injection directe dans l'épurateur des eaux résiduaires.

12.2.10 Énergie

Les réactions de chloration directe ou d'oxychloration sont extrêmement exothermiques. Cependant, le processus de craquage du DCE est une réaction endothermique et les opérations d'isolement du DCE et du CVM consomment de l'énergie (vapeur). Cela offre des possibilités de récupération d'énergie et de réutilisation. Bien que dépendant beaucoup de la conception et de l'intégration du processus à l'intérieur des installations chimiques globales, on observe certains principes dans la majorité des unités DCE/CVM :

- * récupération de chaleur sur les gaz de combustion de four
- * récupération de chaleur sur les gaz de procédé quittant le four de craquage
- * génération de vapeur au niveau du réacteur d'oxychloration
- * dans le cas de la « chloration à haute température », le bas niveau de chaleur de réaction sert à vaporiser / distiller le DCE et/ou à porter à ébullition des colonnes de distillation.
- * récupération de chaleur sur l'oxydant thermique ou catalytique des évacuations gazeuses

12.3 Niveaux de consommation et d'émission

12.3.1 Matières premières et énergie

Les chiffres relatifs à la consommation normale en matières premières pour une unité de DCE/CVM équilibrée d'envergure internationale utilisant des installations d'incinération des déchets liquides sont donnés dans le Tableau 12.3 et sont développés ci-dessous [CEFIC, 1999 n°70] :

- * la consommation en **éthylène** de 0,47 t / t de CVM est déterminée par la stoechiométrie de la réaction, mais une alimentation légèrement excédentaire dans le réacteur est envisageable pour assurer que tout le chlore est bien utilisé.
- * le chiffre de la consommation de **chlore** de 0,60 t / t de CVM est abaissé à 0,58 si le HCl est récupéré des équipements d'incinération de déchets liquides sur place et réutilisé dans l'oxychlorateur.
- * l'**oxygène** est utilisé à un taux de 0,14 t / t de CVM dans des unités d'oxychloration à base d'oxygène. Dans les unités à base d'air, le chiffre sera zéro, mais les chiffres pour la consommation d'éthylène, de chlore et d'électricité augmentent tous.
- * le niveau d'exploitation de l'**énergie** dépend beaucoup du degré d'intégration locale en matière d'énergie, mais les chiffres standard sont de 0,2 t de vapeur, 1 MWh de gaz naturel et 0,2 MWh d'électricité par tonne de CVM. Les procédés à base d'oxygène utilisent également beaucoup d'électricité en plus pour isoler l'oxygène de l'air. Certaines configurations de procédé pourraient ne pas avoir de consommation nette de vapeur, sauf au démarrage.

L'oxychloration est un procédé exothermique et la chaleur résiduaire est récupérée par génération de vapeur. L'apport de chaleur provenant des gaz de combustion dans le craqueur de DCE et les incinérateurs de gaz résiduaires est partiellement récupéré à des fins d'optimisation énergétique et de production de vapeur respectivement. Les incinérateurs et les craqueurs pourraient fonctionner avec un mélange de gaz résiduaires, gaz naturel et hydrogène.

Pour produire une tonne de DCE par oxychloration, 302 kg d'éthylène et 760 kg de chlore sont requis. Cela donne un rendement de 93 à 97 % pour l'éthylène ou de 96 à 99 % pour le chlore [Wells, 1991 n°60]. Pour une unité autonome de DCE avec chloration d'éthylène, la consommation sera normalement de 0,29 t d'éthylène et de 0,73 t de chlore / t de produit de DCE. La consommation d'énergie est moindre quand le procédé de chloration à haute température est adopté [CEFIC, 1999 n°70]. Des exemples spécifiques de consommation d'énergie et de matières premières sont présentés dans le Tableau 12.4.

Source	Unité de production	Données relatives à la consommation
Pays-Bas ⁽¹⁾	Craqueur DCE	78,7 Nm ³ de gaz naturel et 32,4 Nm ³ d'hydrogène / tonne de
	Incinerateur général de gaz	8,4 Nm ³ de gaz naturel/tonne de CVM
	Incinerateur de gaz oxy résiduaire	23 Nm ³ de gaz naturel et 149,5 Nm ³ d'hydrogène / tonne de CVM
Allemagne	Chloration directe et oxychloration	13 GJ/t de CVM.
	Usine de CVM	0,6 t/t de vapeur (à 14 - 21bar), 64,1 kWh/t de puissance électrique et 126,4 Nm ³ /t de gaz naturel.
Italie	Trois usines de CVM	Consommation d'énergie (vapeur, puissance et carburant) dans une fourchette de 1,115 à 1,822 MWh/tonne de CVM produit

1. L'usine présente un déficit de production de vapeur de 0,80 tonne / tonne de CVM (sur la base d'une importation brute de vapeur de 0,92 tonne/tonne de CVM, consommation de vapeur de 2,59 tonnes/tonne de CVM, génération de vapeur de 1,79 tonnes/tonne de CVM et exportation brute de vapeur de 0,12 tonne/tonne de CVM.

Tableau 12.4 : Consommation de matière brute et d'énergie dans les usines modèles européennes
[InfoMil, 2000 n°83] [UBA (Germany), 2000 n°91] [EVC Italia SpA, 2000 n°124]

12.3.2 Émissions dans l'air

Le CVM, en tant que cancérigène, est le polluant gazeux le plus important, mais d'autres polluants potentiels incluent le DCE et les hydrocarbures chlorés tels que le tétrachlorure de carbone. La réaction d'oxychloration est une source de composants apparentés aux dioxines, principalement des congénères du 8-chlorodibenzofurane [ECVM, 1994 n°11]. Les émissions atmosphériques peuvent provenir :

- * de gaz de combustion résultant de l'oxydation thermique ou catalytique des gaz de procédé (évacuations et pertes gazeuses de réservoir) et de l'incinération des déchets liquides chlorés.
- * d'émissions de COV suite à la maintenance des équipements de procédé ou de réduction (oxydant thermique / catalytique, incinérateur par exemple). Le temps d'immobilisation des équipements de réduction est normalement la principale cause d'émissions de COV.
- * de gaz évacués provenant des réacteurs et des colonnes de distillation
- * des soupapes de sécurité
- * du stockage de matières brutes, intermédiaires et produits. La phase gazeuse dans les réservoirs de stockage atmosphériques pour les diverses qualités de DCE et les dérivés chlorés contiennent du DCE et des dérivés chlorés volatiles qui sont déplacés pendant le remplissage des réservoirs, pendant l'apport d'azote pour inertage et suite à des phénomènes de respiration résultant de variations de températures. des gaz évacués des réservoirs de stockage de CVM ne se présentent que rarement, lorsqu'un excédent de matières inertes (normalement, de l'azote) est introduit ou en cas de refoulement gazeux pendant les opérations de chargement.
- * des circuits d'échantillonnage
- * de COV provenant de sources fugaces telles que soupapes, brides, pompes à vide et systèmes de récupération des eaux résiduaires et de traitement.
- * des gaz de combustion provenant de la combustion de gaz naturel (et parfois d'hydrogène) dans le four de craquage de DCE ne contiennent aucun composé chloré, seulement du NOx et du CO.
- * des gaz provenant des évacuations de procédé non raccordées aux systèmes de traitement comme le stockage à basse pression, les détecteurs sensibles à la contre-pression, les évacuations avec émissions en dessous des limites nationales d'émission de masse).

Les Tableaux 12.5, 12.6, 12.7 et 12.8 présentent les chiffres correspondant aux émissions atmosphériques provenant d'usines modèles dans les États membres.

Usine	Émissions
Usine 5 (Interne n° A24) ⁽¹⁾	Craquage de DCE en CVM : NO/NO ₂ < 200 mg/m ³ , CO < 100 mg/m ³ Récupération de HCl ⁽⁴⁾ : SO ₂ et SO ₃ 1 mg/m ³ , NO/NO ₂ 70 - 137 mg/m ³ , CO 0,1 - 3 mg/m ³ , Total C 0,1 - 1,6 mg/m ³ , Poussières 0,4 - 1,3 mg/m ³ . HCl < 2,7mg/m ³ HF < 0,1 mg/m ³ . Émissions PCDD/F : 40 - 1000 mg ITEQ/a
Usine 5a (Interne n° B13) ⁽²⁾	Émissions mesurées (1/2 h - moyenne) : NOx 130 mg/m ³ , CO 50 mg/m ³ (8 g/t produit), Total C 7,1 mg/m ³ (1,1 g/t produit), HCl 10 mg/m ³ (1,5 g/t produit)
Usine 5b (Interne n° B14) ⁽³⁾	Les gaz résiduaires de l'usine de production de CVM sont éliminés dans une installation de combustion ; aucune mesure relative au courant secondaire de gaz résiduaires n'est pas disponible.
Remarque 1. Capacité de production de 150 kt/an avec chloration directe et oxychloration	
Remarque 2 : Production de DCE seulement (capacité de 220 kt/an)	
Remarque 3 : Production de CVM seulement (capacité de 120 kt/an)	
Remarque 4 : La « récupération de HCl » est la principale source d'émission de l'usine de DCE/CVM dans laquelle les gaz de combustion sont traités et le HCl recyclé dans l'oxychlorateur.	

Tableau 12.5 : Données relatives aux émissions atmosphériques d'usines de DCE/CVM allemandes [UBA (Germany), 2000 n°91]

	Porto Marghera	Ravenne	Porto Torres
COV	CVM 2,2 tpa ⁽¹⁾ DCE 2,5 tpa ⁽¹⁾	CVM 1,6 tpa ⁽¹⁾ DCE 1,3 tpa ⁽¹⁾	CVM 2,1 tpa ⁽¹⁾ DCE 6 tpa ⁽¹⁾
NOx	Combustion 105 tpa ⁽²⁾	Combustion 12,1 tpa	Combustion 8 tpa ⁽²⁾
CO₂	Oxychloration 4,3 kt/an Combustion 88 kt/an ⁽²⁾	Oxychloration 0 kt/an ⁽³⁾ Combustion 13,2 kt/an	Oxychloration 1,5 kt/an Combustion 22,1 kt/an ⁽²⁾
CO	17,06 tpa 13,7 mg/m ³		1,4 tpa 8 mg/m ³
HCl	4,55 tpa 3,62 mg/m ³		0,2 tpa <1 mg/m ³

1) Émissions fugaces. Évacuation principale vers oxydation thermique.

2) Ce chiffre inclut les émissions de l'unité d'oxydation thermique.

3) L'unité d'oxychloration à lit fixe inclut une colonne de neutralisation du dioxyde de carbone.

Tableau 12.6 : Émissions atmosphériques en 1998 des usines italiennes de DCE/CVM
[EVC Italia SpA, 2000 n°124]

	Émissions
DCE	15,0 tpa (2,1 tpa de sources ponctuelles et 12,9 tpa de sources fugaces) avec une production de DCE de 148,5 kt/an
CVM	16,8 tpa (0,2 tpa de sources ponctuelles et 16,6 tpa de sources fugaces) avec une production de CVM de 125,1 kt/an
Autres	11,3 tpa (1,9 tpa de sources ponctuelles et 9,4 tpa de sources fugaces) avec une perte totale de
COV	0,16 kg de COV/t de produit.
NOx	9 tpa (incinération)
CO₂	16074 tpa (764 tpa : oxychloration ; 15310 tpa : incinération)
CO	385 tpa (384 tpa : oxychloration ; 1 tpa : incinération)

Remarque : Les données relatives au DCE, CVM et COV portent sur 1998. Celles relatives au CO₂, CO et NOx sur 2000.

Tableau 12.7 : Données relatives aux émissions atmosphériques d'usines de DCE/CVM suédoises
[SEPA, 2000 n°76]

Source	Type	Polluant	Facteur d'émission (g / tonne de CVM)	Concentration (mg/Nm ³)
Incinérateur général de composés chlorés (continue)	Combustion	chlore monoxyde de carbone chloroforme oxydes d'azote	0,2 2,4 0,1 13,0	45
Craqueur DCE (continue)	Combustion	monoxyde de carbone oxydes d'azote	3,7 50,0	45
Incinérateur de gaz oxy (continue) NE FAIT PAS PARTIE DE L'USINE	Combustion	monoxyde de carbone acide chlorhydrique éthylène oxydes d'azote	9,3 60,3 4,6 179,7	5 - 42 13 - 75 0 - 20 139
Épurateur de dérivation de l'incinérateur général de composés chlorés (discontinue)	Source ponctuelle	CVM DCE Total hydrocarbures chlorés	3,7 30,5 52,6	
Évacuation de dérivation de l'incinérateur de gaz oxy résiduaire (discontinue)	Source ponctuelle	monoxyde de carbone DCE CVM Éthylène	63,7 1,1 0,4 68,8	
Parc de stockage et autres émissions (discontinue)	Petites sources ponctuelles	DCE CVM éthylène	22,2 0,3 2,3	
Émissions fugaces (continue)		DCE CVM	10,3 1,1	
Total usines DCE / CVM		monoxyde de carbone DCE CVM acide chlorhydrique chloroforme + tétrachlorure d'éthyle oxydes d'azote éthylène	79,2 64,1 5,4 60,3 3,6 3,5 242,6 77,8	

Remarque : L'établissement de production de DCE/CVM est un procédé combiné, mais pas complètement équilibré parce que du HCl est importé et du DCE est exporté. Les limites du procédé incluent des unités de : chloration, lavage de DCE, purification de DCE, craquage de DCE, distillation de HCl, distillation de CVM, oxychloration, stockage de DCE et CVM, chargement sur bateaux et wagons-citernes, incinération des gaz résiduaire DCE/CVM et colonnes de stripage du courant d'eaux usées. Les limites du procédé excluent : l'installation de recyclage de chlore, l'incinérateur de déchets oxy, fonctions communes, station d'épuration biologique des eaux usées.

Tableau 12.8 : Émissions atmosphériques d'une usine néerlandaise de production de DCE/CVM (1998)

[InfoMil, 2000 n°83]

Le Tableau 12.9 présente une synthèse des facteurs d'émission (extrait d'une recherche dans la documentation de référence) pour les usines de DCE/CVM.

Unité	Polluant	Charge de polluant	Observations
Production de DCE	COVNM	2500 g/t produit	Général
		2500 g/t produit	Fourchette de 2,5 - 5870 g/ te
	COV	12 050 g/t produit	Oxychloration
		650 g/t produit	Chloration directe
		0 g/t produit	Épurateur caustique, cuve de réacteur, unité de distillation
		90 te/unité de procédé	Émissions fugaces
		90 g/t produit	Émissions totales
		18 g/t produit	Émissions fugaces
Production de CVM	COVNM	2 500 g/t produit	Général
		2 500 g/t produit	Fourchette de 20 - 5 000 g/ te
		20 g/t produit	Général
		20 g/t produit	Ex-RFA, 1990
		2 500 g/t produit	Ex-RDA, 1990
	DCE	700 g/t produit	Fourchette des émissions des courants de fractions lourdes, non contrôlés : 600 - 800 g/ te
		16 g/t produit	Contrôlé par incinération des fractions lourdes et des déchets, < 16 g/te
	COV	3 250 g/t produit	Général
		0 g/t produit	Four de craquage
		100 g/t produit	Récupération de HCl
		1 000 g/t produit	Récupération de fractions légères
		1 000 g/t produit	Colonne de séchage, dichloréthane
		1 000 g/t produit	Colonne de séchage, monochlorure de vinyle monomère
		700 g/t produit	Distillateur de récupération de produit
		0 g/t produit	Décokage du four de craquage
		138 te/unité de procédé	Émissions fugaces
		20 g/t produit	Émissions fugaces

Tableau 12.9 : Récapitulation des facteurs d'émission d'air pour les usines de DCE/CVM [Rentz, 1999 n°114]

12.3.3 Émissions dans l'eau

En sus des effluents généraux provenant des purges de chaudière et du circuit de refroidissement, du joint hydraulique et des sels inorganiques résultant de la déminéralisation de l'eau, les usines de DCE/CVM présente des courants spécifiques d'effluent :

- * eau de lavage et condensat de la purification de DCE (contenant du CVM, du DCE, d'autres hydrocarbures chlorés volatiles et des substances chlorées non volatiles telles que du chloral ou du chloréthane).
- * eau de réaction d'oxychloration
- * autres condensats
- * rinçage du joint hydraulique des pompes, pompes à vide et gazomètres
- * eau de lavage des opérations de maintenance
- * phase aqueuse intermittente du stockage du DCE brut (en milieu humide) et des fractions légères.

Les principales catégories de polluants parmi ces effluents sont :

- * DCE et autres composés organiques chlorés volatiles
- * composés organiques chlorés non volatiles
- * composés organiques tels que glycol de formiate de sodium et chloroforme
- * catalyseur de cuivre (si l'oxychloration utilise la technologie des lits fluidisés)
- * composants apparentés à la dioxine (avec une forte affinité aux particules de catalyseur)

Des chiffres correspondant aux émissions d'eaux usées à partir de quelques exemples d'usines des États membres sont présentés dans les Tableaux 12.10, 12.11 et 12.12 ci-dessous.

Source	Destination	Polluant	Prétraitement		Post-traitement	
			Facteur d'émission (g/tonne de CVM)	Concentration (mg/l)	Charge d'effluent (g/tonne de CVM)	Efficacité de la réduction (%)
Sortie des eaux usées de la colonne de stripage à la vapeur	Station centrale de traitement biologique	chlorure	9608,0	6742,0	9608	0
		cuivre	5,5	<3,1	0,2	97
		DCO	1022,9	715		> 90
		Kj-azote	18,4		0	> 90
		Chloroforme	0,3		0,03	100
		DCE	1,8		0	98
		2-chloréthanol	17,9		0	100
		chloral	1,5			100
Eau de refroidissement	Eau de surface	DCE	< 6,5			

Remarque : Les limites de procédé sont comme définies pour le Tableau 12.8

Tableau 12.10 : Eaux usées d'une usine néerlandaise de production de DCE/CVM avant et après traitement (1998)
[InfoMil, 2000 n°83]

	Eaux usées après traitement préalable :	Après traitement biologique des eaux usées
Usine 5 (Interne n° A24) ⁽¹⁾ Oxychloration	Quantité d'eaux usées : 20 m³/h (1,1 m³/t CVM) DCO 1250 mg/l (1,3 kg/t CVM) Chlorures 20 000 mg/l (21 kg/t CVM) AOX 2,5 mg/l (2,7 g/t CVM) Cu 0,1 mg/l (0,1 g/t CVM) DCE 0,1 mg/l (0,1 g/t CVM)	
Usine 5a (Interne n° B13) ⁽²⁾	Lavage des gaz résiduels, procédures de lavage et recueil des eaux de pluie = 270 m³/d COD (après épurateur) 100 mg/l (50 g/t) AOX (avant épurateur) 10 mg/l (5 g/t) DCE (après épurateur) 5 mg/l (2,5 g/t)	Quantité d'eaux usées : 0,5 m³/t DCE DCE 50 mg/t AOX 200 mg/t DCO 5 g/t
Usine 5b (Interne n° B14) ⁽³⁾	Pas d'eaux usées de l'usine de CVM	

Remarque 1 : Capacité de production de 150 kt/an avec chloration directe et oxychloration
Remarque 2 : Production de DCE seulement – pas de chloration directe (capacité de 220 kt/an)
Remarque 3 : Production de CVM seulement (capacité de 120 kt/an)

Tableau 12.11 : Données relatives aux effluents d'usines de DCE/CVM allemandes
[UBA (Germany), 2000 n°91]

	Porto Marghera	Ravenna	Porto Torres
Flux total - m³/an	210 000	50 800	200 000
Cuivre – kg/an (mg/l)	52,5 (0,25)	4 (0,08)	(<3)
Solides en suspension – kg/an	1 870 (8,9)	7 112 (140)	40 000 (200)
DCO – kg/an (mg/l)	185 000 (880)	40 000 (780)	140 000 (700)
DCE – kg/an (mg/l)	< 4,2 (<0,02)	61 (1,2)	<200 (<1)

Tableau 12.12 : Eaux usées de trois usines italiennes de DCE/CVM (avant traitement)
[EVC Italia SpA, 2000 n°124]

La fabrication et l'utilisation de 1,2-dichloréthane (DCE) est couverte par la Directive CE 90/415/CEE et concerne les rejets d'eaux résultant de la production de chlorure de vinyle monomère (CVM). Cette directive définit des valeurs d'émission de DCE de < 2,5 mg/l ou 5 g/tonne de production.

12.3.4 Résidus liquides

La chloration directe ne produit pas de quantités significatives de produits dérivés grâce à la bonne sélectivité du catalyseur. La production de dérivés dans la réaction d'oxychloration est liée à : l'uniformité et le contrôle de la température, la pureté de l'alimentation, la source d'oxygène (air ou oxygène pure), la sélectivité du catalyseur et le contact gaz-catalyseur [Noyes, 1993 n°120].

Le procédé DCE/CVM génère des courants de résidus liquides (dérivés) extraits du train de distillation du DCE. Ces résidus sont un mélange d'hydrocarbures chlorés et comprend des produits plus lourds que le DCE (du type composés cycliques ou aromatiques chlorés) et des produits humides légers (hydrocarbures chlorés C1 et C2 avec un point d'ébullition inférieur à celui du DCE). Dans certains procédés, des produits secs légers peuvent aussi se former. Les produits lourds peuvent contenir des sels de fer en suspension utilisés comme catalyseur dans la chloration directe.

La quantité de résidus est dans une fourchette de 25 à 40 kg / t de CVM, bien que, dans les unités autonomes de DCE utilisant la chloration directe, les résidus liquides descendent généralement en dessous de 5 kg / t de DCE [CEFIC, 1999 n°70]. La teneur en chlore des résidus liquides est normalement supérieure à 60 % en poids et, puisqu'il s'agit ici de matière brute inutilisée, des efforts sont presque toujours faits pour récupérer le chlore sous la forme de :

- * chlorure d'hydrogène gazeux pour réutilisation dans l'oxychlorateur (à partir de la solution ou par combustion à l'oxygène à haute température en amont d'une réaction d'oxychloration)
- * solution d'acide chlorhydrique commercialisable (par incinération et absorption d'eau)
- * charge d'alimentation pour solvants chlorés tels que tétrachlorure de carbone / tétrachloréthylène (chloration d'un hydrocarbure à haute température)

12.3.5 Déchets solides

Les principaux déchets solides provenant des usines de DCE/CVM sont : catalyseur usé d'oxychloration, résidus de chloration directe et coke. Des déchets de type général sont également tirés des boues de traitement des eaux usées, des boues de réservoir / cuve et des déchets résultant des activités de maintenance.

Le **catalyseur usé d'oxychloration** est supprimé soit de façon continue (par entraînement des fines dans les réacteurs à lit fluide), soit périodiquement (à l'occasion du remplacement des réacteurs à lit fixe épuisé). Dans le procédé à lit fluide, de petites quantités sont également supprimées et mises au rebut pendant les activités de maintenance. Selon le procédé, le catalyseur est récupéré sous forme sèche ou humide (après déposition et/ou filtrage des eaux usées). De petites quantités de matières organiques chlorées lourdes (, dioxines) se fixent par adsorption sur le catalyseur usé, ce qui détermine la méthode d'élimination (normalement, incinération ou enfouissement). La quantité (base sèche) est dans une fourchette de 10 à 200 g / t de CVM [CEFIC, 1999 n°70].

Les **résidus de chloration directe** sont généralement des sels de fer inorganiques purs ou mixtes. Dans la chloration à haute température, les résidus sont récupérés avec les matières brutes lourdes sous forme de solides en suspension. Dans la chloration à basse température, les résidus sont récupérés avec les eaux usées et requièrent une étape de précipitation des alcalis avant la séparation par déposition ou filtrage (si possible, avec le catalyseur usé d'oxychloration). Le taux de production de déchets, sur base sèche, va de 10 à 50 g / t CVM [CEFIC, 1999 n°70].

Le **coke** se forme par craquage thermique du DCE et contient des hydrocarbures chlorés résiduels (mais est exempt de PCDD/F). L'élimination du coke du CVM se fait par filtrage. Elle se fait aussi par décokage de l'unité de craquage. La quantité totale de coke est dans une fourchette de 0,1 à 0,2 kg / t de CVM [CEFIC, 1999 n°70]. La Suède déclare un taux de production à partir du craqueur seul (extinction exclue) de 0,006 kg/t de CVM.

La purification finale de CVM peut impliquer la neutralisation de l'acidité au moyen de chaux, ce qui entraîne une production de déchet de **chaux usée**.

Les usines de production allemandes déclarent une production de déchets de [UBA (Germany), 2000 n°91] :

- **usine 5** : 55,9 tpa de scories résiduelles d'hydrocarbures chlorés

- **usine 5a** : boues résultant du traitement des eaux usées (pour enfouissement) et 2600 tpa d'hydrocarbures halogénés à point d'ébullition élevé (pour usine de combustion)
- **usine 5b** : 16 kg/t de déchets pour élimination dans une usine de combustion

Les chiffres d'une usine néerlandaise sont présentés dans le Tableau 12.13.

Source	Destination	Type de déchets dangereux	Facteur d'émission (g / tonne de CVM)
Goudrons de purification	Incinération externe	composés organiques chlorés	68
Boues de traitement des eaux usées	Incinération externe	composés organiques chlorés, contenus en cuivre	L'usine de CVM ne contribue pas seule à ce courant de déchets.

Tableau 12.13 : Génération de déchets d'une usine de DCE/CVM néerlandaise
[InfoMil, 2000 n°83]

12.4 Techniques à prendre en considération pour déterminer les MTD

12.4.1 Conception du procédé

Un certain nombre de techniques peuvent être adoptées au stade de la conception du procédé pour minimiser les émissions écologiquement significatives [CEFIC, 2000 n°105].

12.4.1.1 Chloration directe

Le choix entre les variantes à haute et à basse température du procédé des unités de chloration directe doit peser les avantages et inconvénients des deux options. La méthode à haute température permet la récupération effective de la chaleur de réaction, mais une sélectivité relativement faible. La chloration à basse température produit davantage d'eaux usées du fait que le DCE brut doit être lavé à l'eau ou au caustique afin d'éliminer le catalyseur de réaction au chlorure de fer. La variante à haute température représente probablement le choix le plus probable pour les nouvelles usines, principalement pour des motifs économiques.

Un choix doit également être fait sur la source de chlore parce qu'on peut utiliser le chlore en gaz de moussage, le chlore liquide vaporisé ou les gaz résiduels de liquéfaction du chlore. Les diverses sources de chlore ont toutes des teneurs différentes en matières inertes. La qualité du chlore est également spécifique à chaque site parce qu'elle dépend du degré d'intégration de la production de chlore et de DCE. Le chlore peut, inévitablement, contenir de l'oxygène qui risque de créer des mélanges gazeux inflammables et des techniques telles que l'inertage à l'azote peuvent être requises pour gérer en toute sécurité les évacuations issues de la chloration directe.

La recherche se poursuit sans cesse pour d'autres catalyseurs, mais aucun n'a, à ce jour, démontré des performances suffisantes justifiant un remplacement du catalyseur généralement utilisé à base de chlorure de fer.

12.4.1.2 Oxychloration

La source d'oxygène de l'oxychlorateur peut faire l'objet d'un choix entre l'oxygène pur et l'air, ces deux sources ayant chacune ses mérites. Les procédés à base d'oxygène impliquent de moindres pertes d'éthylène et de DCE et de moindres volumes de gaz évacués. Les procédés à base d'air permettent une flexibilité majeure quant à la source externe de HCl. Ceci dit, une nouvelle usine optera probablement pour un procédé à base d'oxygène si une source d'oxygène économique est disponible.

La conversion des réacteurs existants pour permettre la consommation d'oxygène pur est souhaitable, mais les coûts pourraient rendre l'opération irréalisable. Une usine italienne a reconverti une installation à base d'oxygène pour retourner à l'air parce que la réduction de gaz évacués résultant de l'opération était en ligne avec la capacité limitée de l'incinérateur local (selon une réunion du groupe de travail technique).

Le type de réacteur peut être à **lit fixe** ou à **lit fluidisé**, les deux alternatives ayant chacune leurs applications. Dans les réacteurs à lit fluidisé, les sels de cuivre se perdent dans les eaux usées de procédé en raison de l'abrasion du catalyseur. La perte de catalyseur peut varier considérablement selon des facteurs tels que le modèle du catalyseur, le modèle de réacteur et les conditions de fonctionnement. Dans

le procédé à lit fixe, le catalyseur doit être changé à certains intervalles, mais aucune perte continue n'est relevée.

La technique d'oxychloration à lit fixe évite le transport continu de particules de catalyseur dans un effluent aqueux et, par conséquent, les technologies de suppression des solides des eaux usées deviennent superflues (comme avec les lits fluides). Globalement, les déchets provenant des deux types de réacteur sont comparables, mais le lit fluide produit une émission continue de catalyseur tandis que les stocks des installations à lit fixe doivent être changés de temps à autre. De plus, le risque d'une décharge accidentelle de catalyseur est moindre avec le procédé à lit fixe [EVC Italia SpA, 2000 n°124].

Du 8-chlorodibenzofurane et d'autres composés apparentés aux dioxines se forment dans les réactions d'oxychloration. Ces composés se concentrent dans les résidus de fractions lourdes de la distillation de DCE et dans la matrice du catalyseur. Bien que le risque existe que davantage de dioxines se forment dans les lits fixes, il n'y a pratiquement pas de transfert de catalyseur vers les circuits d'effluents par comparaison aux lits fluidisés. Le DCE purifié et les gaz évacués d'oxychloration ne contiennent pas de quantités significatives de composés de dioxine.

La minimisation de la production de déchets dans l'étape d'oxychloration peut être abordée de deux façons [Noyes, 1993 n°120] :

15. Améliorer le procédé de sorte à réduire la formation de dérivés, par exemple :

- * utiliser des réacteurs à lit fluidisé plutôt qu'à lit fixe (N.B. : le CEFIC n'est pas sûr de la pertinence de ce choix)
- * modifier la conception du réacteur à lit fixe (par exemple, augmenter la concentration de catalyseur le long du chemin de réaction pour réduire les points menaçants, minimiser la température radiale en optimisant le diamètre de tubage, injection à étage d'air/oxygène)
- * utiliser de l'oxygène au lieu de l'air (N.B. : le CEFIC n'est pas sûr de la pertinence de ce choix)
- * hydrogénation sélective d'acétylène dans l'alimentation
- * utiliser des catalyseurs à qualité améliorée (en termes de sélectivité, stabilité et résistance à l'attrition)
- * revoir les conditions du réacteur (par exemple, réduire la taille de la bulle dans les lits fluidisés, variations du taux de recyclage de l'éthylène, diminution de la pression de service et refroidissement plus rapide après réaction)

16. Éviter l'étape d'oxychloration en la remplaçant par un procédé alternatif produisant moins de déchets. Bien qu'aucun procédé n'ait été développé à échelle industrielle, quelques exemples sont proposés :

- * étape d'oxydation de HCl – le HCl purifié de la pyrolyse est oxydé en chlore qui est ensuite renvoyé dans le chlorateur direct. Le procédé présente des coûts de capital et de service élevés.
- * option de matières premières d'alimentation mixtes – avec une matière première constituée d'éthylène et d'acétylène, le HCl produit à l'étape de pyrolyse peut être mis à réagir avec l'acétylène pour produire du CVM. Il a été relevé que la faisabilité de cette option était médiocre et que celle-ci générerait un catalyseur usé à base de chlorure de mercure.
- * procédé Akzo-Zout Chemie – de l'éthylène, du chlorure de sodium, de l'oxygène et du dioxyde de carbone sont convertis en DCE (pour pyrolyse ultérieure en CVM) et en bicarbonate de sodium (calciné en carbonate de sodium)

12.4.1.3 Pyrolyse

La formation de produits dérivés issus de la réaction de pyrolyse peut être minimisée par un certain nombre de techniques adoptées ou postulées [Noyes, 1993 n°120] :

- * utilisation d'adjuvants au DCE en alimentation – des adjuvants tels que le chlore et le tétrachlorure de carbone sont mentionnés dans la documentation sur ce sujet afin de supprimer la formation de chlorure de méthyle. La présence de nitrométhane a été proposée pour augmenter la conversion de DCE à 92,5 %.
- * un contrôle plus sévère de la pureté de l'alimentation en DCE – pour réduire l'encrassement et la formation de dérivés
- * taux rapide d'extinction – un refroidissement rapide des gaz évacués de pyrolyse réduit la formation de dérivés.

12.4.2 Émissions dans l'air

Les sources d'émissions atmosphériques provenant des usines de DCE/CVM peuvent contenir des pertes en provenance des équipements, des pompes, des compresseurs, des brides, des soupapes et des circuits ouverts de drainage. Les émissions des cuves de procédé raccordées aux équipements de contrôle de la pollution de l'air sont généralement de magnitude plus faible, bien qu'il puisse être nécessaire de décharger des évacuations dans l'atmosphère, pendant des périodes de temps limitées, afin de répondre aux exigences des temps d'immobilisation et de déplacement sur les systèmes de contrôle de la pollution. Une combinaison de techniques de prévention, de récupération et de traitement peut être adoptée pour les pertes atmosphériques de CVM, DCE et autres hydrocarbures chlorés : ces techniques sont présentées brièvement ci-dessous [Environment Agency (E&W), 1998 n°1] [InfoMil, 2000 n°83] [SEPA, 2000 n°76] [PARCOM, 1996 n°22].

12.4.2.1 Prévention

Émissions fugaces : Puisqu'on sait que le CVM est une substance cancérigène, des efforts soutenus ont été faits au cours des dernières années pour minimiser l'exposition sur le lieu de travail et les émissions dans l'environnement, en particulier au niveau des sources fugaces. Des réglementations sévères de détection et réparation des fuites ont fait leur preuve dans la prévention des émissions fugaces et ont une importance toute particulière dans les usines de DCE/CVM. Les techniques pour prévenir et minimiser les émissions fugaces de polluants atmosphériques sont décrites au point 5.3.1.3.

Les composants volatiles de l'effluent contaminé de procédé dans l'atmosphère et les circuits clos de collecte (égouts) peuvent réduire en eau les émissions. Si l'effluent de procédé est épuré à moins de 1 ppm de DCE, cela réduit les émissions atmosphériques de tout traitement ultérieur des effluents.

Soupapes de décharge. Pour prévenir les fuites des soupapes de décharge, on utilise des disques de rupture en combinaison avec des soupapes de sécurité. La pression entre le disque de rupture et les soupapes de sécurité est contrôlée afin de détecter d'éventuelles fuites. En l'absence de restrictions quant à la sécurité ou au volume, les évacuations provenant des soupapes de sécurité peuvent être soumises à combustion dans un oxydant thermique ou catalytique.

Fours. Des émissions de gaz de combustion provenant des fours de réchauffement et de craquage sont minimisées en renforçant l'efficacité à la conception et en service (récupération de chaleur, monitoring des excédents d'oxygène par exemple).

Conservation. Les évacuations sur les réservoirs de stockage atmosphériques pour le DCE et les dérivés chlorés sont stockés sous une couverture inerte (de l'azote par exemple) et équipées de condensateurs à reflux réfrigéré ou d'un raccord à la récupération de gaz et/ou à l'oxydant thermique ou catalytique. Cependant, il convient de prendre en compte les conditions de sécurité relatives au raccordement des équipements de réduction sur les réservoirs atmosphériques. Les dispositifs de décharge des systèmes de stockage de HCl sont normalement raccordés aux installations de lavage.

Les gaz évacués des réservoirs de stockage de CVM sont réduits au moyen de condensateurs à reflux réfrigéré ou de raccords au circuit de récupération de CVM ou par toute autre technique appropriée de traitement des évacuations. Les évacuations des circuits d'inertage et de récupération doivent être dirigées vers un oxydant thermique ou catalytique. Des soupapes d'obturation à distance peuvent être installées sur le stockage de CVM. D'autres techniques spécifiques pour le stockage de CVM incluent [HMIP UK, 1993 n°100] :

- * la protection contre les incendies afin de prévenir la surchauffe ou l'effondrement (les réservoirs et leurs supports sont isolés et/ou équipés d'installations d'extinction à l'eau.
- * les réservoirs sont situés dans une zone de confinement avec des parois d'une hauteur inférieure à un mètre afin que la vapeur ne s'accumule pas, et avec une inclinaison qui permet d'assurer qu'aucune fuite liquide ne demeure en dessous des réservoirs. La zone de confinement doit pouvoir être à même de retenir les eaux de lutte contre les incendies.
- * la décharge de pression est normalement dirigée dans l'atmosphère et les circuits sont habituellement dupliqués (avec protection à verrouillage approprié) de sorte que les soupapes puissent être maintenues et testées. Lorsqu'une perte par arrachement est probable dans le gaz déchargé ou si un débordement liquide semble raisonnablement possible, un réservoir d'extension peut être installé avant dégagement final dans l'air.

Chargement/déchargement. Des émissions de DCE/CVM peuvent se produire au moment du détachement des raccords des conduites si celles-ci ne sont pas complètement vidées avant cela. Des dispositions doivent donc être prises pour purger les raccords de connexion avec le dispositif de récupération de DCE/CVM ou avec un oxydant thermique / catalytique. L'installation de dispositifs de retour de vapeur (en circuit fermé) réduit considérablement les émissions de DCE/CVM lorsqu'on charge des réservoirs mobiles (camions, wagons ou bateaux) du fait que les flux entre les réservoirs de départ et de destination sont en équilibre. Alternativement, surtout pour les opérations de chargement/déchargement à distance, un dispositif d'écoulement des évacuations doit, autant que possible, être raccordé à un système de récupération. Dans les systèmes à CVM, il faut prendre garde à prévenir une augmentation de la teneur en oxygène afin de prévenir la formation de polyperoxyde de vinyle.

Les stations de chargement peuvent être dotées de dispositifs de fermeture automatiques raccordés à des détecteurs de « flux parasites » ou par des contacts de « proximité » détectant les mouvements du véhicule. Dans d'autres installations, il a été jugé opportun d'avoir des détecteurs de gaz CVM (« renifleurs ») situés sur les points de fuite potentiels, la chambre des pompes ou les quais de chargement des bateaux : ces détecteurs peuvent enclencher le système de fermeture approprié lorsqu'ils détectent environ 200 ppm (v) de CVM [HMIP UK, 1993 n°100].

En Suède, un dispositif d'adsorption au charbon actif est utilisé pour réduire les émissions de chargement de DCE dans les bateaux : ce dispositif élimine 99 % du DCE. Le filtre au charbon est remplacé après un certain nombre de chargements de bateaux (deuxième réunion du groupe de travail technique).

12.4.2.2 Récupération des matières organiques chlorées

Le DCE et le CVM peuvent être récupérés en provenance de certains flux de gaz inertes pour recyclage dans le procédé. Cela présente des avantages commerciaux et écologiques. Il est possible de récupérer des composés organiques chlorés des sources suivantes (évacuations) :

- * réacteur de chloration directe
- * réacteur d'oxychloration
- * colonnes de distillation et séchoirs pour dérivés incluant fractions lourdes et légères
- * séparation CVM/DCE
- * purification CVM
- * pompes à vide
- * circuits d'échantillonnage
- * réservoirs pour DCE, CVM et dérivés
- * évacuations des postes de chargement et déchargement
- * système de collecte des eaux usées contaminées
- * réservoir tampon pour eaux usées contaminées

La récupération des composés organiques chlorés peut suivre plusieurs méthodes, :

- * recyclage direct dans le procédé
- * réfrigération et condensation
- * absorption dans des solvants, puis épuration
- * adsorptions sur solides, puis stripage
- * membrane de séparation

12.4.2.3 Traitement

De nombreuses cuves de procédé sont équipées d'évacuations prévenant l'accumulation de pression sous l'effet des gaz inertes. Ces évacuations peuvent aussi fonctionner pour dépressuriser et rincer les équipements en cas d'urgence et avant les opérations de maintenance. Toutes les évacuations peuvent être envoyés vers des équipements de contrôle de la pollution de l'air, sauf pour :

- * les évacuations des gaz pendant les périodes transitoires si ces évacuations sont susceptibles de contenir des mélanges explosifs de composés organiques et d'oxygène
- * des évacuations majeures de décharge qui, en raison du gros débit, risquerait de surcharger le circuit de traitement

Après épuisement de toutes les options de récupération, les concentrations de composés chlorés et d'éthylène dans les gaz évacués peuvent être ultérieurement réduites par des techniques de traitement telles que :

- * **L'oxydation thermique.** La plupart des évacuations de procédé et de stockage peuvent être collectées pour combustion dans une unité d'oxydation conçue pour fonctionner à hautes températures. L'unité doit être à même d'obtenir des niveaux d'émission de 1 mg/m³ pour le DCE et le CVM (en tout), de 0,1 ng/m³ pour les dioxines (TEQ) et 10 mg/m³ pour le HCl. Les gaz résiduels des oxychlorateurs pourraient demander la destruction dans une unité spéciale.
- * **L'oxydation catalytique.** L'oxydation catalytique est réduite à de faibles concentrations des composés organiques, sans quoi la température des gaz évacués serait trop élevée et le catalyseur serait désactivé. Les concentrations et les températures sont contrôlées dans une fourchette d'efficacité dans laquelle le degré souhaité de dégradation de COV est assuré. Des NOx sont produits dans l'oxydation catalytique et la formation de PCDD/F est minimisée.
- * **L'incinération** des déchets dangereux. Incinération dans une unité polyvalente pour les déchets liquides et solides. Ces unités sont sans doute couvertes par la directive relative à l'incinération des déchets dangereux (94/97CE) qui définit les limites pour une gamme plus étendue de substances et demande un monitoring continu. Les conditions requises de la Directive 94/67/CE seront remplacées par celles de la Directive 2000/76/CE en décembre 2002 pour les nouvelles usines et en décembre 2005 pour les usines existantes.

Après incinération, le HCl formé à partir des composés organiques chlorés peut être récupéré par absorption soit dans de l'eau/acide chlorhydrique (pour récupération du HCl et réutilisation dans le procédé), soit dans de l'eau / solution alcaline (pour réduction des émissions de HCl).

Des combinaisons de ces techniques peuvent obtenir les concentrations indiquées dans le Tableau 12.14 :

Paramètre	Niveau maximal d'émission (Remarque 1, 2)
CVM	1 mg/Nm ³
DCE	
HCl (total ion chlorure)	10 mg/Nm ³
Chlore	5 mg/Nm ³
Dioxine (I-TEQ)	0,1 ng/Nm ³

1. Les niveaux de maximum d'émission sont des moyennes pour lesquelles aucune mesure ne peut être supérieure à deux fois la valeur (hors la valeur de dioxine qui est une moyenne annuelle).
 2. Les concentrations sont réglées comme suit : 213 °K, 101.3 kPa, gaz sec, 11 % d'oxygène par volume.

Tableau 12.14 : Niveaux maximaux d'émission dans les gaz évacués traités
 [CEFIC, 2000 n°105]

En Suède, l'adsorption au charbon actif sert à affiner les gaz évacués de l'incinérateur. L'efficacité de la purification avec le composé chimique varie, mais, les taux d'élimination déclarés sont de 99,9 % pour l'hexachlorobenzène et de 80 – 85 % pour les dioxines. Les concentrations en sortie sont de l'ordre de 0,04 ng I-TEQ de dioxines/m³. L'unité de filtrage a un diamètre de 3 – 4 m et sa durée prévue de service est d'environ deux ans avant remplacement. Le charbon usé est incinéré (deuxième réunion du groupe de travail technique).

Le raccordement d'un circuit de traitement d'évacuation à une installation existante peut être problématique pour les équipements qui ne peuvent tolérer une contre-pression supplémentaire, ce qui empêche la connexion d'évacuations mineures.

Le coût standard du circuit installé de traitement des gaz évacués par combustion des évacuations provenant d'une usine équilibrée de CVM est estimé à 10 - 15 millions d'euros, ce qui inclut un dispositif de collecte des évacuations. Le coût de l'unité de combustion elle-même est d'environ 5 millions d'euros [CEFIC, 2000 n°105].

12.4.2.4 Surveillance

La surveillance des émissions des colonnes de brûlage inclut :

- * une surveillance continue en ligne d'O₂ et de CO au moyen d'instruments appropriés pour les oxydants thermiques/catalytiques
- * un échantillonnage à intervalles pour C₂H₄, CVM, DCE, Cl₂, HCl et dioxine.

La surveillance des concentrations des émissions fugaces peut couvrir :

- * la surveillance en ligne continue du CVM et du DCE au moyen des instruments appropriés en de nombreux points (de 10 à 20) dans l'espace couvert par l'installation
- * les contrôles ponctuels de CVM et DCE avec des instruments manuels pour détecter d'éventuelles fuites.
- * les dispositifs personnels de surveillance (boutons de charbon actif par exemple) pour le CVM.

La mesure des émissions de masse en provenance de sources fugaces est difficile, mais cela peut donner une bonne indication de la quantité réelle d'émissions des pertes fugitives par comparaison avec d'autres sources.

12.4.3 Émissions dans l'eau

Une combinaison de techniques de prévention, de récupération et de traitement peut être adoptée pour les effluents provenant des procédés de production DCE/CVM. Ces techniques sont esquissées ci-dessous [CEFIC, 2000 n°105] [Environment Agency (E&W), 1998 n°1] [InfoMil, 2000 n°83] [SEPA, 2000 n°76] [PARCOM, 1996 n°22].

Certaines techniques de réduction des sources d'effluent ont été suggérées par [Noyes, 1993 n°120] :

- * utilisation d'un absorbant solide pour l'élimination de DCE de l'effluent du chlorateur direct
- * l'utilisation de réacteurs à ébullition pour la chloration directe produit du DCE sous forme gazeuse et diminue le besoin d'éliminer le catalyseur de l'effluent et du DCE produit.
- * un contacteur de contre-courant à étages multiples pour le séchage de l'alimentation de pyrolyse du DCE produit un courant d'effluent plus petit et plus concentré.

Les composés organiques chlorés volatiles tels que le DCE, le CVM, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone peuvent être efficacement éliminés par lavage à la vapeur ou à l'eau pour obtenir des concentrations d'effluent de moins de 1 mg/l. Les composés épurés peuvent être recyclés dans le procédé. Le coût d'installation d'une station d'épuration des eaux usées traitant un débit de 40 m³ par heure est de 3 millions d'euros [CEFIC, 2000 n°105].

Selon la disposition de la station, l'épuration peut être réalisée à pression atmosphérique, sous pression ou sous vide. L'épuration à pression atmosphérique est la façon la plus simple, mais des pompes sont requises pour les fonds de colonnes et pour la récupération du DCE par le haut. L'épuration sous pression est plus complexe en termes d'efficacité chimique, mais elle peut être exécutée sans pompes du fait que la pression est identique à celle de l'unité d'oxychloration. L'épuration sous vide assure la meilleure efficacité d'épuration, mais elle demande de plus grosses colonnes et des pompes à vide [EVC Italia SpA, 2000 n°124].

Le DCE tiré du haut des épurateurs d'effluent est condensé par un condensateur à eau ou dans les condensateurs d'oxychloration principaux (seulement pour les colonnes de pression). Les eaux usées non traitées entrent dans la colonne à pH > 10 pour éviter la corrosion et permettre la destruction du chloral. La colonne a deux ou trois lits de garniture en acier inoxydable ou en plastique. Elle peut être construite avec une garniture interne ou en métal spécial (Incoloy par exemple) si la neutralisation est assurée à la sortie de l'épurateur [EVC Italia SpA, 2000 n°124].

Certains des dérivés d'oxychloration sont des composés chlorés non volatiles (chloral ou 2-chloréthanol par exemple). Le traitement alcalin (aux bonnes conditions de température, de pH et de temps de séjour) peut les convertir en composés pouvant être épurés (comme le chloroforme) ou dégradables (, éthylène-glycol, formiate de sodium)

Les principaux contaminants dans les eaux usées après épuration du courant sont les hydrocarbures chlorés, le chlorure et le cuivre en provenance du catalyseur d'oxychloration. La décharge de composés biodégradables peut être efficacement réduite par traitement biologique aérobie.

Le catalyseur de cuivre entraîné du procédé d'oxychloration peut être partiellement éliminé par précipitation basique, à pH 8-9 ou supérieur, et séparation par déposition/floculation. L'installation de traitement biologique peut être équipée d'une unité physique de séparation pour éliminer les boues contenant du cuivre. L'électrolyse est également utilisée si des effluents contiennent aussi de l'ammoniac. On a rapporté des effluents traités avec moins de 1 mg Cu/litre.

La dioxine et autres composés apparentés produits pendant l'oxychloration ont une forte affinité avec les surfaces de particules comme celles du catalyseur d'oxychloration. La présence de composés apparentés à la dioxine dans l'effluent de production de DCE est influencée par les technologies utilisées dans le procédé d'oxychloration :

- * l'oxychloration à lit fixe n'entraîne pratiquement aucun transfert de catalyseur et de cuivre pouvant être contaminé par la dioxine.
- * la technologie à lit fluide laisse passer certaines fines de catalyseur dans les eaux usées de procédé.

Ces composés seront partiellement éliminés dans la précipitation de cuivre avec les résidus catalytiques (boues métalliques). L'élimination additionnelle de composés associés au PCDD/F peut être réalisée par floculation et déposition ou filtrage. Avec le traitement biologique, une élimination additionnelle des composés apparentés au PCDD/F peut avoir lieu par adsorption sur des boues activées. Selon l'efficacité du traitement physico-chimique, l'évacuation de ces boues doit prendre en compte cette contamination. La méthode d'adsorption au charbon actif est utilisée dans certaines usines lorsqu'un traitement additionnel ou des installations de réserve doivent être utilisées parce qu'il n'est pas possible d'observer autrement les normes d'émission pour les composés chlorés.

Un rapport sur l'Allemagne donne, comme chiffres pour le PCDD/F avant traitement, une valeur de 100 µg TEQ/t DCE ; la séparation des solides en suspension (catalyseur) par floculation donne une boue avec une concentration en PCDD/F d'environ 500 µg TEQ/kg. La distribution du congénère de la dioxine est très fortement dominée par le 8-chlorodibenzofuran.

Des combinaisons de ces techniques peuvent obtenir les concentrations d'effluent indiquées dans le Tableau 12.15 :

Composant	Concentration / charge (moyenne annuelle) ⁽⁴⁾
CVM	0,1 mg/l
Hydrocarbures chlorés ⁽¹⁾	Capacité de 0,7 g/tonne de purification de DCE ⁽²⁾
Dioxines	Capacité de 1 µg I-TEQ TCDD/tonne d'oxychloration de DCE ⁽³⁾
Cuivre	Capacité de 1 g/tonne d'oxychloration de DCE (pertinent seulement pour oxychloration avec lit fluidisé) ⁽³⁾
<p>(1) Hydrocarbures chlorés = CVM + DCE + chlorométhane + trichloréthane + autres composés mineurs. Analyse par chromatographie, mais des paramètres globaux fiables (AOX, EOX) peuvent être utilisés.</p> <p>(2) Une capacité de purification de DCE sert de référence du fait que la décharge porte principalement sur le traitement du DCE.</p> <p>(3) Une capacité d'oxychloration de DCE sert de référence parce que le cuivre et les dioxines sont principalement dérivés du processus d'oxychloration.</p> <p>(4) Les valeurs pour CVM et hydrocarbures chlorés sont indiquées avant traitement biologique. Les autres valeurs sont indiquées pour la décharge finale.</p>	

Tableau 12.15 : Performances des installations de traitement d'effluent
[CEFIC, 2000 n°105]

La Suède a déclaré que l'une des ses installations fonctionnait avec un filtre bactérien lourdement chargé qui avait des problèmes à atteindre un DCO en effluent de 125 mg/l. Cet établissement a récemment construit une nouvelle station d'épuration des eaux usées impliquant les étapes de traitement suivantes. Après prétraitement, les eaux usées des installations de production de CVM et PVC sont mélangées dans un réservoir tampon soumis à agitation et peuvent être aérées, puis pompées dans une étape de sélection anaérobie pour réduction des composants facilement dégradables avec formation minimale de boues. L'étape suivante est une étape double de nitrification-dénitrification dans deux bassins raccordés avec aération alterne, ce qui permet de nitrifier et dénitrifier les eaux usées. Suit ensuite une phase finale distincte de dénitrification à laquelle des eaux usées non traitées sont ajoutées en provenance de l'unité CVM comme source de carbone. Une étape de sédimentation s'ensuit dans laquelle les boues sont mises en recirculation au stade de sélection ; le traitement final consiste à affiner l'eau en sortie par filtrage. On prévoit que l'effluent final de l'installation contiendra de 40 à 60 mg de DCO/l (selon des calculs tirés des données relatives au COT). Ceci dit, il faut relever que la phase de dénitrification biologique est principalement justifiée par le fait que l'usine de PVC et les unités CVM autonomes pourraient ne pas être en position d'atteindre le même niveau d'émission.

12.4.3.1 Surveillance

L'eau en entrée provenant des installations de traitement est contrôlée afin d'optimiser les performances de la station de traitement. Une surveillance en ligne continue du débit, du pH et de la température est fréquemment assurée. La surveillance de l'effluent traité pourrait inclure :

- * la surveillance en ligne continue du débit et du pH
- * l'échantillonnage proportionnel continu du débit pour composants solides, DCE, COT, DCO et Cu
- * l'échantillonnage périodique de CVM, dioxines, hexachlorobenzène, hexachlorobutadiène et autres composés organiques chlorés.

De plus, on peut utiliser l'AOX (composés organohalogénés adsorbables) ou l'EOX (composés organohalogénés extractibles) pour servir de paramètres de contrôle.

En cas d'eau potentiellement contaminée, on a souvent des dispositifs de surveillance continue de DCE (avec un seuil de détection de 1 mg/l de DCE) et une connexion à un système d'alarme.

12.4.4 Produits dérivés et déchets

Les **produits dérivés** (résidus) du procédé de production de DCE/CVM incluent les fractions lourdes et légères/goudrons de DCE provenant des unités de purification. Ces formations peuvent être minimisées par :

- * un haut degré d'élimination de DCE et de CVM des fractions légères et lourdes dans le train de distillation. Le DCE et le CVM sont ensuite recyclés.
- * l'utilisation de catalyseurs efficaces dans la chloration directe et l'oxychloration
- * l'hydrogénation des traces d'acétylène dans l'alimentation en HCl pour oxychloration

Les dérivés organiques peuvent être réutilisés comme suit :

- * Une partie des fractions légères et lourdes peut être utilisée comme charge d'alimentation pour les autres procédés de chloration, mais cette option est de moins en moins utilisée en raison de la production réduite de solvants chlorés.
- * Un recyclage est appliqué sur certaines installations dans lesquelles les fractions légères et lourdes sont soumises à combustion : le chlorure d'hydrogène évolué est recyclé en oxychloration tandis que la chaleur de combustion est récupérée pour production de vapeur.
- * Alternativement, le chlorure d'hydrogène de la combustion des fractions légères et lourdes peut être absorbé dans l'eau, entraînant la génération d'une solution d'acide chlorhydrique de qualité commerciale pour usage interne (, neutralisation d'effluent, déminéralisation de l'eau) ou vente à l'extérieur.

Lorsque leur réutilisation n'est pas possible, les dérivés organiques constituent un déchet et doivent être détruits. Cette opération est exécutée par incinération sur place ou à l'extérieur, avec récupération de chaleur et neutralisation de l'acide chlorhydrique qui en résulte. L'incinérateur peut être complètement spécialisé pour ce courant ou accepter d'autres déchets ou évacuations de procédé. La combustion ou l'incinération sur place des résidus organiques génère des émissions d'eau et d'air qui doivent être conformes aux mêmes niveaux de décharge que pour l'incinération des évacuations de procédé. L'unité de combustion ou d'incinération de résidus liquides d'une capacité de 10 000 tonnes par an pour des fractions légères et lourdes, avec récupération de HCl et excluant la neutralisation de cette dernière substance, est estimée à un coût de 10 millions d'euros [CEFIC, 2000 n°105].

Les techniques de traitement des dérivés telles que l'oxydation catalytique ou l'hydrogénation sont considérées par certains comme expérimentales seulement, et non comme démontrées [ECVM, 1994 n°11]. L'oxydation catalytique par le « procédé Catoxid » a toutefois été commercialisée par B.F. Goodrich et produit un courant de HCl pour recyclage vers l'oxychloration [Randall, 1994 n°13].

Les **déchets** de procédé principal régulièrement produits par les unités de DCE/CVM sont : boues du traitement des eaux usées, résidus du catalyseur au cuivre de l'oxychloration à lit fixe et coke de l'unité de craquage du DCE. Le coke du four de craquage est exempt de PCDD/F et est éliminé par enfouissement ou incinération. Les autres déchets sont souvent contaminés par des dioxines ou des furanes et ils sont normalement éliminés par mise en décharge de déchets chimiques contrôlée ou par destruction en incinérateurs de déchets chimiques. Des déchets occasionnels peuvent aussi résulter

lorsque des dérivés ne peuvent pas être récupérés ou les solutions d'acide chlorhydrique ne peuvent être réutilisées ou vendues.

12.4.5 Coûts de la réduction de la pollution

Les coûts de réduction de la pollution ont été estimés pour une usine produisant 200 kt/an de CVM dans un procédé combiné et équilibré de production de DCE/CVM avec oxychloration à base d'oxygène [Environment Agency (E&W), 1998 n°1]. L'exercice d'évaluation prenait en compte les techniques suivantes :

1. installation d'équipement à haute intégrité (pompes sans joints, robinets à soufflets par exemple) pour contrôler les émissions fugaces. On suppose que l'opération se fait progressivement, au fur et à mesure que des opérations substantielles de maintenance ou de renouvellement sont entreprises, et non dans le cadre d'une adaptation forcée. L'évaluation des coûts est un indicateur très approximatif de la différence de coût avec les équipements conventionnels.
2. évaporation au gaz du DCE à partir des eaux usées et retour au procédé
3. pose de conduites d'évacuations diverses (dispositifs de décharge par exemple) vers un incinérateur de gaz évacués
4. équipements de traitement des eaux incluant la précipitation des composés de cuivre, conversion des matières organiques difficiles et épuration des produits de décomposition chlorés
5. incinération à haute température du liquide et des déchets organiques chlorés goudronneux, avec récupération et vente d'acide chlorhydrique. L'incinérateur de déchets et l'incinérateur d'évacuations sont considérés comme deux éléments, bien qu'il soit possible de les combiner.

Une évaluation très approximative des coûts de ces techniques est indiquée dans le Tableau 12.16. Dans le contexte de la rentabilité du CVM, plusieurs des coûts de réduction de la pollution ont été considérés comme « très significatifs », mais justifiables en fonction de l'importance écologique des polluants tels que le CVM et les dioxines. D'autres techniques, dont les plus notables sont des équipements hautement intégrés, offrent de bons taux de réduction des émissions à un coût relativement bas.

Technique	Coût de capital (000 £)	Coût d'exploitation (000 £ par an)	Coût annualisé (000 £ par an)	Coût/tonne COV (£)
1. Émissions fugaces (équipements)	500	5	86	0,39
2. Stripage du DCE des eaux usées	500 ⁽¹⁾	209	290	1,32
3. Incinérateur d'évacuations	2000		325	1,51
4. Autre traitement des eaux usées ⁽²⁾	1800	77	370	1,68
5. Incinérateur de matières organiques	6000	-254	721	3,28

1. Le CEFIC donne un prix de 3 millions d'Euros pour une station d'épuration traitant 40m³ par heure [CEFIC, 2000 n°105].

2. Sont inclus la précipitation des composés de cuivre, la conversion des matières organiques difficiles et l'épuration des produits de décomposition chlorés. N'est pas inclus l'épuration à la vapeur du DCE.

Tableau 12.16 : Comparaison entre les coûts de réduction de la pollution pour la production de DCE/CVM
[Environment Agency (E&W), 1998 n°1]

12.4.6 Charte ECVM

Le Conseil européen des producteurs de vinyle (ECVM) représente la plupart (11 sur 12) des producteurs européens de DCE/CVM/PVC. En 1994, l'ECVM publia une charte industrielle [ECVM, n°10] visant à améliorer les performances écologiques et à introduire des niveaux d'émission considérés comme réalisables sur les unités DCE/CVM. La charte ECVM identifie des techniques faisant figure de pratiques exemplaires dans le traitement, la manutention, le stockage et le transport des principales matières premières et des produits finaux dans l'industrie du CVM, soit :

« Récupérer toutes les quantités récupérables de CVM et de dichloréthane (DCE) présentes dans les flux de déchets liés aux procédés de fabrication et les recycler dans les unités, pour autant que ces opérations représentent un effort raisonnable. Éliminer les quantités résiduelles de CVM et de DCE des effluents selon des technologies adéquates avant le rejet de ces effluents dans le milieu naturel. Des technologies de contrôles sont mises en oeuvre dans les procédés de fabrication de CVM/DCE afin d'éliminer les rejets de métaux lourds et de dioxines en vue de garantir que : le rejet des effluents liquides respecte les normes en vigueur concernant la qualité de l'eau et les niveaux de contamination inhérents aux événements ne dépassent pas les seuils fixés au

niveau européen pour les incinérateurs de déchets. Surveiller et évaluer toutes les émissions de gaz d'évents et d'effluents des procédés de fabrication, de manière à déterminer l'efficacité des moyens de contrôle et à mesurer les rejets ultimes de contaminants potentiels dans le milieu naturel. Réduire les émissions fugitives par la mise en application de technologies à l'épreuve des fuites et par de fréquentes inspections visant à vérifier le bon état des dispositifs anti-fuites. Ces dispositions peuvent être renforcées par la mise en place de moyens de suivi destinés à mesurer les concentrations de CVM et de DCE. Les composés liquides organiques chlorés des procédés de fabrication, s'ils ne sont pas recyclés comme matières premières pour d'autres procédés de chloration, sont détruits avec récupération du chlore sous forme de HCl. »

La charte contient aussi des normes écologiques pour les émissions dans l'air et dans l'eau résultant de la production de DCE et de CVM : celles-ci sont reproduites dans le Tableau 12.17. En 1999, une étude de conformité avec les chiffres relatifs aux émissions indiquait que 64 % des usines ECVM étaient conformes à toutes les conditions de la charte [CEFIC, 1999 n°70].

Substance (unités)	Seuils d'émission	
	Tous les gaz évacués	Total des effluents aqueux
CVM	5 mg/Nm ³	-
DCE	5 mg/Nm ³	Capacité de purification de DCE 5 g/t
HCl	30 mg/Nm ³	-
Éthylène	150 mg/Nm ³	-
Dioxines	0,1 ng TEQ /Nm ³	Capacité d'oxychloration 1 µg TEQ/t
Cuivre		Capacité d'oxychloration 1 g/t ²

Remarque 1 : Pour une unité équilibrée de CVM, la capacité de purification de DCE est d'environ 3 fois supérieure à la capacité de production de CVM.
Remarque 2 : Pour une unité CVM équilibrée, la capacité d'oxychloration est d'environ 80 % par rapport à la capacité de production de CVM.

Tableau 12.17 : Valeurs seuils ECVM d'émission pour l'air et l'eau
[ECVM, n°10]

12.4.7 OSPAR

La Commission d'Oslo et de Paris a publié la Décision 98/4 [OSPAR, 1998 n°79] sur les niveaux réalisables d'émission des usines de fabrication de DCE/CVM (Tableau 12.18). La décision contient les VLE issues d'un document technique de MTD [PARCOM, 1996 n°22] et une recommandation MTD [PARCOM, 1996 n°21]. En ratifiant la décision, les parties contractantes de l'OSPAR ont l'obligation de mettre en oeuvre celle-ci en incluant les VLE dans leur législation nationale. La décision s'applique aux nouvelles usines à compter du 9 février 1999 et les usines existantes doivent s'y conformer à compter du 1^{er} janvier 2006. La plupart des usines de DCE/CVM d'Europe occidentale mentionnées dans le Tableau 12.1, hors les installations italiennes et certaines installations en France se trouvant hors de la zone couverte par l'OSPAR, sont assujetties à la décision 98/4.

Substance	Valeurs limites d'émission (moyennes annuelles)	
	Air ⁽¹⁾	Eau
CVM	5 mg/Nm ³	0,1 mg/l
DCE	5 mg/Nm ³	capacité de purification de DCE 5 g/t ou 2,5 mg/l
Hydrocarbures chlorés ⁽²⁾	-	capacité de purification de DCE : 0,5 g/t (après épurateur, avant traitement secondaire)
Cuivre (total)	-	capacité d'oxychloration : 1 g/t (réacteur à lit fluidisé) (après traitement final) capacité d'oxychloration : 0,5 g/t (réacteur à lit fixe) (après traitement final)
Dioxines	0,1 ng/Nm ³	Capacité d'oxychloration 1 µg TEQ/t (après traitement final)
HCl	30 mg/Nm ³	-
DCO		250 mg/litre (après traitement final) ou 90 % de réduction

Remarque 1 : Normalisé aux conditions suivantes : température 273 K, pression 101,3 kPa et 11 % oxygène en gaz sec
Remarque 2 : Hydrocarbures chlorés = CVM + DCE + chlorométhane + trichloréthane + autres composés mineurs après analyse par chromatographie, mais on peut aussi utiliser les paramètres globaux fiables (AOX – EOX)

Tableau 12.18 : Valeurs limites d'émission OSPAR pour l'air et l'eau
[OSPAR, 1998 n°79] [PARCOM, 1996 n°22]

PARCOM annonce que certaines installations ont des décharges considérablement inférieures : celles-ci sont indiquées en synthèse dans le Tableau 12.19.

Composant	Concentration	Observations
Total hydrocarbures chlorés	< 1 mg/l	Après l'épurateur, avant traitement biologique
Dioxines	< 0,1 ng/l	Décharge finale
Somme hexachlorobenzène + pentachlorobenzène	< 1 µg/l	Décharge finale
Hexochlorobutadiène	< 1 µg/l	Décharge finale
Cuivre (total)	< 1 mg/l	Décharge finale
DCO	< 125 mg/l	Décharge finale

Tableau 12.19 : Concentrations réalisables rapportées dans les effluents provenant de certaines installations
[PARCOM, 1996 n°22]

12.5 Meilleures techniques disponibles

Comme expliqué au Chapitre 6, les MTD pour un procédé de COGV sont établies en prenant en compte les trois niveaux de MTD dans l'ordre de précedence suivant : procédé illustratif MTD (le cas échéant) ; MTD générale COGV ; enfin, toute MTD horizontale pertinente. Les techniques suivantes sont des MTD pour procédé illustratif de la production de DCE/CVM.

12.5.1 Choix du procédé

La méthode MTD pour la production de DCE et de CVM passe par la chloration de l'éthylène. La chloration de l'éthylène peut être exécutée par « chloration directe » ou « oxychloration », chacune des méthodes ayant ses avantages et ses inconvénients et amène des avantages complémentaires pour optimiser l'équilibre en DCE/CVM, et il n'est donc pas possible d'identifier laquelle est une MTD.

L'équilibre du procédé est la référence la plus commune utilisée pour mesurer les performances des unités de DCE/CVM qui, pour des raisons d'ordre local, doivent importer et/ou exporter du DCE et/ou de l'acide chlorhydrique. La MTD consiste à optimiser l'équilibre du procédé de sorte à maximiser le recyclage. Lorsque les circonstances locales ne permettent pas l'équilibre complet du procédé, il convient d'optimiser les sources et les filières du DCE/HCl.

Pour la technique de chloration directe de l'éthylène, la variante à basse température et celle à haute température (au-dessus du point d'ébullition du DCE) sont considérées comme des MTD pour les nouvelles unités. Pour les unités de chloration « à froid » existantes, l'adaptation d'unités à haute température n'est probablement pas justifiée.

Dans l'étape d'oxychloration d'éthylène, il existe un choix possible de l'oxydant (air ou oxygène) et le type de réacteur (à lit fixe ou fluidisé).

* **Source d'oxydant** : l'utilisation d'oxygène est considérée comme la MTD pour les nouvelles installations, à condition qu'une source d'oxygène économique soit disponible. Pour une unité à base d'air, l'utilisation d'oxygène peut être justifiée selon des motifs économiques spécifiques à chaque site (comme une augmentation de la capacité de production ou une capacité limitée d'un incinérateur de site).

* **Type de réacteur** : les réacteurs à lit fixe ou fluidisé sont tous deux des MTD.

Le choix de la source de chlore dépend beaucoup des circonstances locales. L'utilisation de chlore liquide génère moins d'émissions atmosphériques, mais il peut y avoir des avantages commerciaux ou écologiques importants dans l'utilisation de chlore issu de queue de distillation d'une installation voisine.

12.5.2 Conception de l'usine

Events. La MTD consiste à raccorder les événements du service normal (qui contient des hydrocarbures chlorés et/ou de l'éthylène ou d'autres matières organiques) à un système de récupération ou à une station de traitement des gaz si leurs concentrations dépassent les valeurs ci contre :

CVM		5 mg/Nm ³
DCE		5 mg/Nm ³
Éthylène		150 mg/Nm ³
HCl (chlorures totaux)	30 mg/Nm ³	
Chlore		5 mg/Nm ³
Dioxine iTEQ		0,1 ng/Nm ³

Si l'émission massique d'hydrocarbures chlorés est < 0,025 kg/h et < 2 kg/h pour l'éthylène, les avantages écologiques de cette connexion ne sont pas justifiés face aux coûts.

Conservation. La MTD pour le stockage et la manutention consiste en :

- * événement de la cuve transitant par l'oxydateur thermique/catalytique mise en place d'un système de récupération des vapeurs lors des chargements de CVM, DCE et dérivés dans les camions, les wagons ou les bateaux.

Dans des cas particuliers où des niveaux inférieurs sont souhaitables, la MTD comportera aussi une adsorption au charbon actif à débit faible (comme le chargement des navires de transport de DCE).

Réduction de la formation de dérivés chlorés La MTD pour la diminution de la formation des dérivés chlorés implique l'usage de techniques telles que :

- * l'hydrogénation du contaminant à l'acétylène dans le HCl produit dans l'installation de craquage de DCE et réutilisation dans l'oxychlorination. Cette hydrogénation, évite la formation de dichloréthane, de trichloréthylène, de tétrachloréthane et de tétrachloréthylène. Sans trichloréthylène, il est possible de mener à bien la distillation des fractions légères, augmentant de la sorte la récupération du DCE.
- * le recyclage complet des matières premières et intermédiaires de réaction. Le chlorure d'éthyle peut être séparé des fractions légères et recyclé dans l'unité d'oxychlorination ; l'éthylène contenu dans le gaz de purge peut être converti en DCE dans des réacteurs spécifiques.
- * l'utilisation de brûleurs à faible flamme dans les fours de craquage. L'utilisation de ces brûleurs permet de réduire les points chauds sur les parois des tubes et, ainsi de sous produits liés aux températures élevées.

Récupération de la chaleur des fours de craquage. La récupération de la chaleur dans le gaz de procédé générés par le four de craquage peut servir pour vaporiser l'alimentation du four en DCE ou produire de la vapeur selon les conditions énergétiques de l'usine. La récupération permet une réduction de la consommation primaire d'énergie soit par vaporisation de l'alimentation en DCE du craqueur, soit par production de vapeur à utiliser dans le procédé. Ces deux alternatives réduisent en conséquence l'émission totale de CO₂ et de NO_x en provenance du site de production.

12.5.3 Emissions atmosphériques

Récupération. La MTD pour le recyclage d'éthylène, de DCE, de CVM et autres composés organiques chlorés consiste en :

- * un recyclage directement dans le procédé
- * recyclage par la réfrigération et la condensation
- * recyclage par absorption dans des solvants, puis épuration
- * ou par adsorption sur solides, suivi d'une désorption

Ces techniques sont considérées comme des MTD pour les sources suivantes (évacuations) :

- * réacteur de chloration directe
- * réacteur d'oxychloration
- * colonnes de distillation et séchoirs pour les sous produits incluant fractions lourdes et légères
- * séparation CVM/DCE
- * purification CVM
- * pompes à vide
- * circuits d'échantillonnage
- * réservoirs et la tuyauterie pour DCE, CVM et dérivés
- * collecte des effluents pollués et mise en place d'un système de traitement

Traitement. La MTD consiste à utiliser des techniques de combustion efficaces (thermique ou catalytique) pour réduire davantage encore les concentrations de gaz évacués des composés chlorés et de l'éthylène et récupérer l'énergie sous forme de vapeur. La MTD dépendra de la teneur en composés organiques chlorés dans les gaz évacués :

- * pour les COV dans la fourchette des d'une centaine de ppm – combustion catalytique (sans flamme) à 500 - 600 °C avec peu ou pas de consommation de gaz
- * pour les COV dans la fourchette de mille ppm – oxydation thermique à plus de 750 °C avec refroidissement rapide pour éviter la fenêtre de température permettant la formation de PCDD/F

La MTD consiste à brûler toutes les rejets, excepté ceux qui présentent des risques inacceptables d'explosion et celles dont l'importance du flux surchargerait le système de traitement. Cette combustion se réfère normalement aux exigences de la directive CE relativement à l'incinération des déchets (2000/76/CE), même si la directive n'est pas directement applicable aux déchets gazeux. L'oxydation doit être suivie par adsorption au charbon actif si les niveaux de dioxine sont élevés.

La MTD pour le HCl résultant de la combustion des composés organiques chlorés est l'absorption dans de l'eau/acide chlorhydrique pour récupération et/ou dans une solution alcaline. Cette combinaison de techniques peut permettre d'obtenir les concentrations d'émission suivantes (moyennes journalières sur les rejets canalisés) [PARCOM, 1996 n°22] :

Somme de DCE et CVM:	< 1 mg/Nm ³
Dioxine (I-TEQ) :	< 0,1 ng/Nm ³
HCl :	< 10 mg/Nm ³

Mis en forme : Anglais (États Unis)

Dans certains cas particuliers (par exemple, si l'incinération ne permet pas d'atteindre les niveaux requis de dioxine ou lorsque des niveaux plus faibles d'émission de dioxine sont souhaitables), alors l'adsorption au charbon actif des gaz évacués de l'incinérateur pourrait être la MTD à envisager.

Émissions fugitives : La MTD pour les émissions fugitives est décrite en Section 6.3 et elle peut permettre d'obtenir les niveaux suivants d'émissions fugitives :

Hydrocarbures chlorés volatiles :	< 5 kg/h	
DCE dans l'atmosphère de travail:	< 2 ppm (8 mg/Nm ³)	
CVM dans l'atmosphère dans l'atmosphère de travail :	< 1 ppm (2,6 mg/Nm ³)	

Surveillance. La MTD pour la surveillance des émissions à la cheminée consiste en une surveillance continue, en ligne, avec les instruments appropriés pour l'O₂ et le CO et des prélèvements périodiques d'échantillons pour C₂H₄, CVM, DCE, Cl₂, HCl et dioxine. La MTD pour la surveillance de l'air environnant de l'installation consiste en :

- * une surveillance continue en ligne du CVM et du DCE sur un certain nombre de points appropriés dans l'atmosphère de l'usine.
- * des contrôles ponctuels de CVM et de DCE avec des instruments manuels pour détecter d'éventuelles fuites
- * des dispositifs personnels de monitoring du CVM

12.5.4 Traitement des polluants de l'eau

La MTD consiste en un traitement des courants d'effluent produits par :

- * eau de réaction de l'oxychloration
- * eau de lavage et condensat de la purification du DCE
- * autres condensats
- * rinçages de joint hydraulique des pompes, pompes à vide
- * eau de lavage des opérations de maintenance
- * eau isolée dans les réservoirs de DCE en milieu humide et de stockage des fractions légères.

12.5.4.1 Prétraitement

La MTD pour le traitement des composés organiques chlorés dissous dans les eaux usées (comme le DCE, le CVM, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone) est le stripping à la vapeur ou l'air chaud,

jusqu'à obtenir des concentrations d'effluent < 1 mg/l. La MTD pour les gaz relargués (stripping/air chaud) (DCE, CVM, etc.) est la condensation et la récupération ou l'incinération.

La MTD pour le traitement des composés organiques chlorés semi-volatiles ou volatiles adsorbés sur particules est l'élimination par floculation, décantation et filtration.

La concentration d'effluent en cuivre obtenue avec la MTD est < 1 mg/l. Ce résultat est obtenu par précipitation alcaline et séparation par décantation ou, si l'effluent contient de l'ammoniac, par électrolyse.

12.5.4.2 Traitement final

Pour le traitement final de l'effluent la MTD est le traitement biologique qui doit permettre d'atteindre les valeurs suivantes :

Hydrocarbures chlorés totaux:	≤ 1 mg/litre	Cuivre (total) :	≤ 1 mg/litre
Dioxines (iTEQ) :	$\leq 0,1$ ng/litre	DCO :	≤ 125 mg/litre
Somme hexachlorobenzène et pentachlorobenzène :	≤ 1 µg/l	Hexachlorobutadiène :	≤ 1 µg/l

Selon les nouvelles données pour une station de traitement de nitrification/dénitrification des eaux usées, l'émission associée à la MTD adoptée est entre 50 et 100 DCO/l. Ceci dit, cette méthode de traitement n'est probablement pas une MTD pour les unités DCE/CVM isolées de la production de PVC.

Lorsque le traitement biologique seul ne permet pas d'atteindre les niveaux ci-dessus ou lorsque les conditions locales justifient des émissions inférieures, les deux techniques suivantes peuvent être considérées comme MTD:

- * microfiltration par membranaire pour des particules $< 0,5$ µm
- * adsorption des composés organiques chlorés dissous sur filtres à lit fixe de charbon actif

La MTD pour la surveillance de l'effluent traité consiste en :

- * la surveillance en ligne continue du flux et du pH
- * l'échantillonnage en continu proportionnel au flux des solides, du DCE, plus un paramètre de pollution organique (COT, DCO ou DBO par exemple) et cuivre
- * l'échantillonnage périodique pour le CVM, les dioxines, et les autres composés organochlorés
- * des moniteurs en continu sur le DCE au niveau des évacuations d'eau potentiellement contaminées (avec limite de détection à 1 mg DCE/l et le renvoi à un système d'alarme)

12.5.5 Déchets et sous produits

Le premier élément de la MTD est la minimisation des sous produits en choisissant des catalyseurs et conditions opératoires appropriés. La MTD implique également de maximaliser la réutilisation des dérivés comme matières premières pour la fabrication d'autres composés chlorés organiques (comme le perchloréthylène) et, lorsque la réutilisation et la récupération ne sont pas envisageables, l'incinération des dérivés restants (avec récupération de la chaleur et recyclage ou réutilisation de l'acide chlorhydrique). La MTD pour l'incinérateur implique une conception qui soit conforme à la directive relative à l'incinération des déchets (2000/76/CE).

12.5.6 Déchets

Le premier élément de la MTD consiste en la minimisation de leur production et en un recyclage dans le procédé de fabrication. La MTD pour les boues d'épuration et du coke résultant du craquage de DCE est l'incinération dans un incinérateur de déchets dangereux spécialisé ou polyvalent conçu conformément à la directive relative à l'incinération des déchets (2000/76/CE). Si les déchets contiennent une petite quantité de composés organohalogénés (normalement, moins de 1000 mg/kg de matière sèche), la mise en décharge spécialisée en déchets chimiques est aussi considérée comme une MTD..

12.6 Techniques émergentes

12.6.1 Procédés de production à base d'éthylène

Les développements futurs de la production se concentreront probablement sur l'élimination des étapes multiples résultant de la combinaison des procédés (à savoir, chloration, oxychloration, pyrolyse) parce que celles-ci impliquent des coûts en capital et des coûts de revient considérables [Weissmerl & Arpe, 1993 n°59] [Ullmann, 1998 n°80]. La chloration directe ou l'oxychloration de l'éthylène en CVM pourrait être simplifiée davantage dans la production de CVM. De nombreux brevets existent qui impliquent l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles, mais aucun d'eux n'a encore atteint l'échelle industrielle en raison des hautes températures requises et des réactions collatérales possibles. La chloration directe avec d'autres catalyseurs pourrait réduire la formation de dérivés chlorés, mais l'argument est encore le sujet de toute une série de recherches et de développements en cours [CEFIC, 2000 n°105].

Le procédé de fabrication de CVM Monsanto Kellogg élimine complètement l'étape d'oxychloration du procédé équilibré, ce qui rend les installations plus simples et plus petites [HMIP UK, 1992 n°121]. Les émissions vers tous les supports sont réduites du fait que seule la chloration directe est utilisée. Les principales étapes du procédé sont :

- * la chloration directe d'éthylène en DCE
- * la pyrolyse de DCE en CVM et récupération de HCl
- * la purification du CVM et récupération de DCE
- * la purification du DCE et élimination des fractions lourdes
- * l'oxydation du HCl en chlore par le procédé Kel-Chlor

12.6.1.1 DCE par chloration directe d'éthylène en phase gazeuse

EVC est en train de développer une technique de chloration directe de l'éthylène en phase gazeuse. Le développement de ce procédé en est à un stade de projet pilote et la technologie pourrait être disponible en 2003 si les résultats sont positifs. Le procédé en question présente les avantages suivants par rapport aux meilleures technologies de chloration directe en phase liquide :

- * il permet de récupérer la chaleur produite par la réaction à un niveau thermique plus élevé (200 – 250 °C par rapport aux 100 – 120 °C des technologies standard), augmentant ainsi l'efficacité globale en matière d'énergie dans le cycle de production de DCE/CVM.
- * il renforce la sélectivité de la réaction en donnant un rendement éthylène-DCE se rapprochant des 99,9 % et en évitant la formation de dérivés chlorés lourds résultant des technologies standard.

12.6.1.2 Production de CVM par craquage catalytique de DCE

Le craquage catalytique de DCE permet la déshydrochloration du DCE en CVM à des températures moindres (par rapport au craquage thermique) et ne requiert pas de four avec des flammes. Une autre opportunité d'économie d'énergie consiste à obtenir un taux élevé de conversion du DCE et, ainsi, une réduction drastique de la consommation d'énergie résultant de la distillation et de la récupération du DCE non converti. Le procédé présente une sélectivité élevée au CVM et il est possible de prévenir la production de dérivés chlorés lourds. Le dérivé d'acétylène peut être recyclé dans le procédé d'oxychloration après hydrogénation de l'éthylène. Un avantage fondamental de cette méthode est la possibilité d'alimenter le réacteur en DCE brut (ex-oxychloration) après élimination de l'humidité. Le développement de cette technologie en est encore à l'étape du laboratoire et pourrait devenir disponible en 2005 si les résultats sont positifs [EVC Italia SpA, 2000 n°124].

12.6.1.3 Procédé simplifié pour la production de CVM

Les développements ci-dessus, combinés aux nouvelles technologies d'oxychloration produisant du DCE à haut degré de pureté (> 99 %), rendent possible le développement et la mise en plan d'un procédé simplifié de fabrication de CVM dans lequel le rôle des sections de distillation est considérablement réduit (allant de paire avec une réduction de la consommation d'énergie). Dans ce procédé simplifié, le DCE produit par oxychloration est traité de façon à éliminer l'eau avant d'être envoyé directement pour craquage catalytique. Le DCE produit par chloration directe en phase gazeuse est aussi envoyé directement en craquage catalytique. Dans l'unité de craquage, le taux élevé de conversion par passage (environ 95 %) est suffisant pour séparer le HCl du CVM et la petite quantité de DCE en une seule colonne, avec recyclage du DCE non converti dans le réacteur de craquage. La purge est possible dans ce dernier flux de sorte à prévenir l'augmentation de substances lourdes dans le cycle. Il est alors possible de n'utiliser que deux colonnes de distillation (une pour la déshumidification) au lieu des 5-6 colonnes requises dans les technologies d'aujourd'hui. Une étude de modélisation du processus global est actuellement en cours et la technologie pourrait devenir disponible après 2005 [EVC Italia SpA, 2000 n°124].

12.6.2 Procédés de production à base d'éthane

Des méthodes de production reposant sur la chloration directe ou l'oxychloration de l'éthane ont été développées afin d'exploiter la grande disponibilité de cette charge d'alimentation et d'éviter ainsi l'étape intermédiaire coûteuse de conversion de l'éthane en éthylène [Wells, 1991 n°60]. Tout progrès au delà de l'étape expérimentale dépend de la résolution des questions relatives à la sélectivité du catalyseur, au roulement et aux performances sur le long terme [Ullmann, 1998 n°80]. Un exemple est le procédé Lummus-Armstrong Transcat [HMIP UK, 1992 n°121] [Ullmann, 1998 n°80].

EVC annonce le développement d'un procédé visant à la production directe de DCE ou CVM à partir de l'éthane. Ledit procédé est actuellement implémenté dans une installation industrielle semi-technique et la première installation industrielle est prévue pour 2005. Le procédé présente les caractéristiques suivantes [EVC Italia SpA, 2000 n°124] :

- * 30 % de réduction dans la consommation d'énergie en évitant l'utilisation d'éthylène comme matière brute
- * les dérivés chlorés après un traitement spécifique sont recyclés dans le procédé, donnant une petite quantité de produits dérivés pour incinération

Du fait que du DCE liquide (dont la manutention est simple et sûre) peut être produit là où l'éthane est disponible, puis transporté dans des installations fonctionnant sur la base des technologies de craquage standard, ce dispositif remplace les unités de chloration directe d'éthylène. Les avantages découlant de l'utilisation de l'éthane peuvent donc être inclus, au moins partiellement, dans les installations reposant sur les technologies standard. Ces installations pourraient fonctionner avec une alimentation mi-éthylène, mi-éthane. Cette solution exploite, à moitié, les avantages décrits plus haut.

12.6.3 Autres développements

Il existe deux procédés de récupération de CVM à partir de trichloréthanés : la déshydrochloration directe ou la déchloration catalytique à l'éthylène, mais cette dernière méthode ne pourrait pas satisfaire la demande importante en CVM [Wells, 1991 n°60].

Des recherches ont été menées sur la déshydroxychloration à induction photochimique du DCE avec de la lumière obtenue à partir d'ampoules au mercure, au thallium ou au tungstène ou à partir de lasers [Wells, 1991 n°60]. En dépit des améliorations considérables du taux de conversion et de la qualité du produit, cette méthode n'est pas établie à l'échelle industrielle [Ullmann, 1998 n°80].

Certains rapports [Noyes, 1993 n°120] [Randall, 1994 n°13] annoncent que, en 1993, une technique de craquage au laser était « en cours de développement » en Allemagne afin de réduire la formation de dérivés dans la réaction de **pyrolyse**.

13 PROCÉDÉ EXEMPLAIRE : DIISOCYANATE DE TOLUÈNE

13.1 Généralités

Les isocyanates, en particulier le diisocyanate de toluène (TDI) et le diisocyanate de diphenyl méthane (MDI), sont importants d'un point de vue commercial dans la production de résines de polyuréthane. La production d'isocyanate se fait par réaction de l'amine correspondante avec du phosgène dans un solvant. Le choix des conditions de réaction est important en raison de la réactivité des groupes d'isocyanate et de la possibilité de réactions collatérales. Le TDI est un ester de l'acide isocyanique représenté par la formule $\text{Ar-CH}_3(\text{NCO})_2$. Le TDI pur ou sous forme de mélange de 2,4- et 2,6-TDI sert à la production de mousses flexibles, de plastiques ou de peintures à base de polyuréthane pour les meubles, les voitures et les produits de consommation.

En 1991, la capacité mondiale de production de TDI a été estimée à 940 kt / an [Weissmerel & Arpe, 1993 n°59]. La capacité de production européenne en 2001 est indiquée dans le Tableau 13.1.

Producteur	Site	Pays	Capacité de production (kt/an)
Bayer	Dormagen	Allemagne	80
Bayer	Brunsbüttel	Allemagne	80
Bayer	Leverkusen	Allemagne	50
BASF	Schwarzheide	Allemagne	70
Bayer-Shell	Anvers	Belgique	30
DOW	Porto Marghera	Italie	110
Rhodia	La Madeleine et Pont de Claix	France	120
Total			540

Tableau 13.1 : Producteurs européens de TDI en 1998 selon [UBA (Germany), 2000 n°92]

13.2 Procédés et techniques appliqués

Les isocyanates aromatiques sont produits sur des sites de production hautement intégrés ce qui implique également la production intégrée de phosgène. L'intégralité du TDI est fabriquée à base de toluène par la méthode du phosgène [Wells, 1991 n°60]. Ce procédé continu comprend trois étapes [UBA (Germany), 2000 n°92] :

1. nitration du toluène
2. hydrogénation du dinitrotoluène en toluène diamine
3. phosgénation du toluène diamine en diisocyanate de toluène

La séquence suivie dans la réaction chimique du toluène en TDI est représentée dans la Figure 13.1 et un schéma fonctionnel correspondant est donné dans la Figure 13.2. Le plus souvent, toutes les étapes du procédé sont réalisées sur le même site. Certaines usines de TDI peuvent être liées entre elles avec des installations de production d'intermédiaires de TDI ou des installations pour la purification des acides.

13.2.1 Nitration

L'étape 1 est une réaction en phase aqueuse/liquide organique. Dans un procédé continu en deux étapes, le toluène réagit à 45 – 70 °C avec un acide de nitration (un mélange d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'eau). Les principaux produits résultant de cette réaction sont un mélange de 2,4- et 2,6-dinitrotoluènes avec des dérivés tels que les isomères 2,3 et 3,4. Le produit de réaction est séparé de l'acide utilisé dans un séparateur de phase. L'acide utilisé est purifié et concentré pour réutilisation. Le mélange de dinitrotoluènes est traité dans un épurateur à médium basique avec de l'eau ou avec une solution de carbonate de sodium et de l'eau fraîche additionnelle, puis purifié par cristallisation. Le mélange technique de dinitrotoluènes est purifié par un lavage à médium basique sans autre cristallisation.

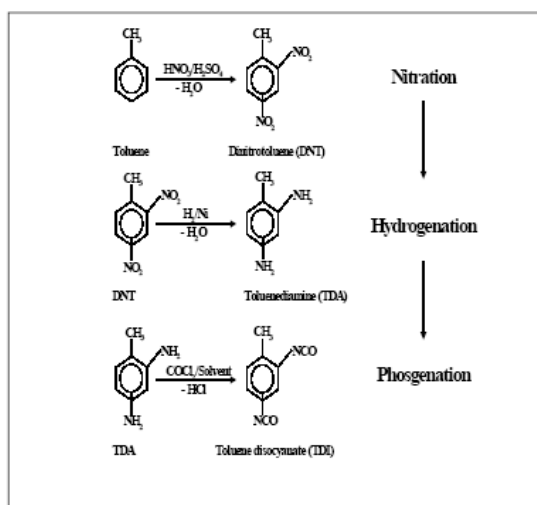


Figure 13.1 : Séquence chimique de la production de TDI
[UBA (Germany), 2000 n°92]

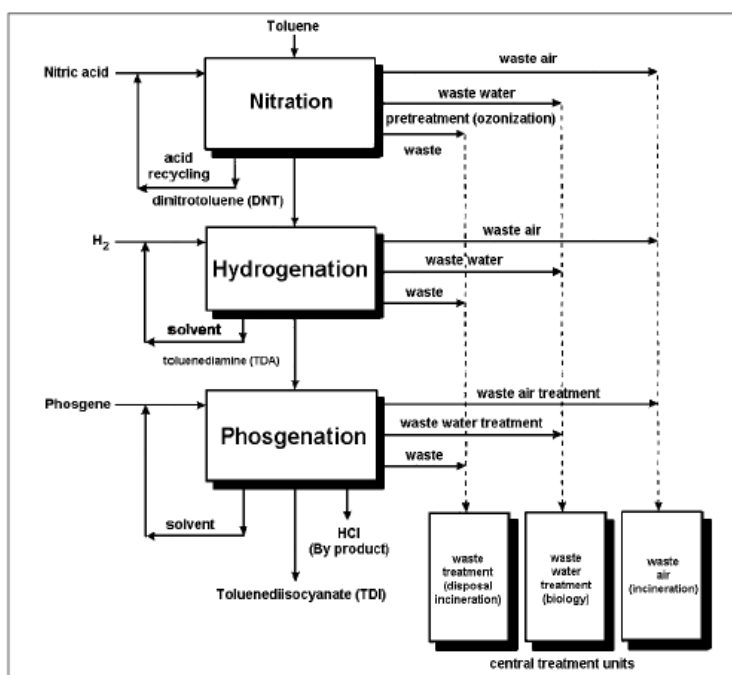


Figure 13.2 : Représentation schématique de la séquence chimique de production de TDI
[UBA (Germany), 2001 n°92]

La Figure 13.3 présente les courants de gaz et d'eau résiduaux résultant du procédé de nitration.

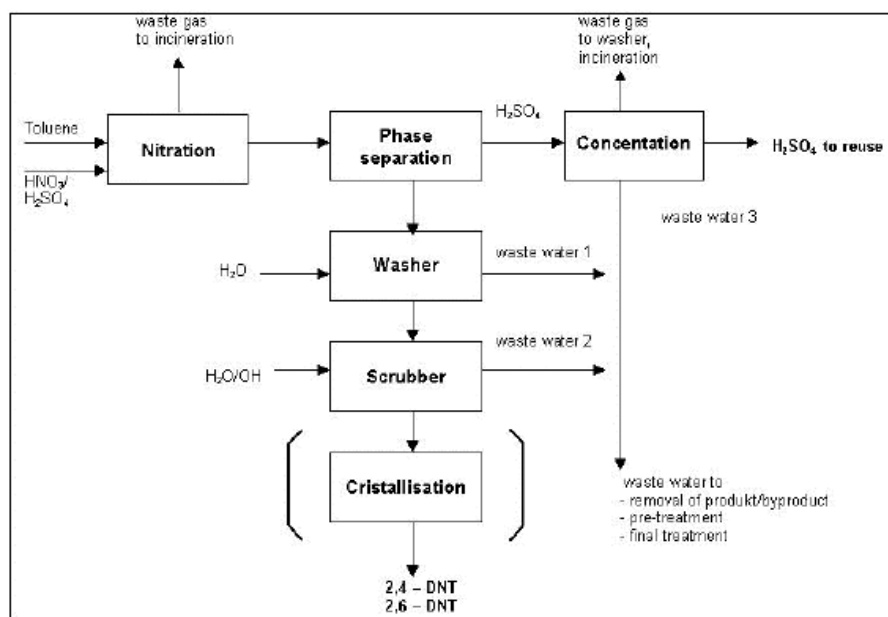


Figure 13.3 : Gaz résiduaux et eaux usées provenant d'une fabrique de DNT {UBA (Germany), 2001}

13.2.2 Hydrogénation

L'étape 2 est une réaction catalytique exothermique en phase gazeuse/liquide/solide. Le dinitrotoluène est réduit en toluène diamine (TDA) par un procédé d'hydrogénation continue en une ou plusieurs étapes en présence de catalyseurs métalliques, avec ou sans solvants organiques (alcool par exemple) et à des températures de réaction allant jusqu'à 200 °C et des pressions jusqu'à 8000 kPa. Si un processus à deux étapes est appliqué, la seconde étape d'hydrogénation peut être réalisée à une pression moindre et sans solvant comme catalyseurs métalliques (nickel Raney ou palladium par exemple). Une réaction collatérale peut entraîner la formation de traces d'ammoniac et de toluidine. L'isopropanol, lorsqu'il est utilisé dans le mélange de réaction, réagit avec l'ammoniac pour former de l'isopropylamine [HMIP UK, 1995 n°73].

Le produit de réaction est séparé dans un courant de produit riche en TDA, nettoyé du catalyseur résiduel par filtration ou centrifugation, suivie par une distillation pour recycler le solvant (le cas échéant). Dans les unités de distillation qui suivent, le TDA est déshydraté et corrigé pour obtenir un mélange de 2,4- et 2,6-TDA. Un résidu à point d'ébullition supérieur peut être séparé et doit être éliminé ensuite.

La Figure 13.4 présente les courants de gaz et d'eau résiduaux résultant du procédé d'hydrogénation.

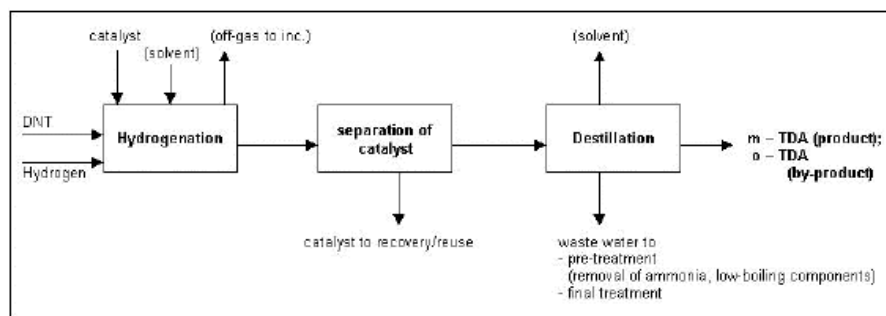


Figure 13.4 : Gaz résiduaux et eaux usées provenant d'une fabrique de TDA {UBA (Germany), 2001}

13.2.3 Phosgénation

La phosgénation dans le cadre de la production de TDI suit toujours une méthode intégrée qui inclut des installations pour la manufacture de phosgène. Il convient d'éviter ici toute confusion avec les unités autonomes de production de phosgène qui sont présentées dans les documents de référence des MTD pour la chimie inorganique. Le procédé pour la production de phosgène, qui n'est pas couvert ici, implique une réaction exothermique, catalytique en phase gazeuse entre le chlore et le monoxyde de carbone. Plusieurs autres méthodes sont disponibles.

Le diisocyanate de toluène (TDI) est toujours produit par la réaction entre le phosgène et le TDA dans une suite de réacteurs en cascade. Généralement, une solution à 25 – 50 °C de phosgène ou du phosgène pur est ajouté à une solution à 10 – 20 °C de TDA dans un solvant inorganique inerte (tel que le o-dichlorobenzène). Dans la première réaction (phosgénation « à froid »), le TDA réagit à basse température avec le phosgène. Un mélange efficace est obtenu par turbulence élevée et, si possible, par recirculation. Les boues de chlorures de carbamyle et de chlorhydrates amines sont chauffées pendant l'étape de réaction « à chaud » avec un excédent de phosgène jusqu'à ce qu'on obtienne une solution transparente de TDI.

Le chlorure d'hydrogène dérivé et l'excédent de phosgène sont ventilés à haute température pour prévenir la recombinaison du chlorure d'hydrogène avec le TDI. Le chlorure d'hydrogène et le phosgène sont récupérés. Le chlorure d'hydrogène purifié peut être commercialisé ou oxydé en chlorure par électrolyse pour réutilisation à l'étape de production de phosgène. Pour des motifs liés au procédé (notamment, prévention de la formation d'hexa-chlorobenzène toxique), le HCl envoyé en électrolyse doit être exempt d'o-dichlorobenzène. Le TDI est purifié par distillation fractionnée. Le solvant récupéré peut être recyclé. Les résidus de distillation doivent être éliminés. Les gaz résiduels, qui contiennent peut-être des phosgènes, sont envoyés dans un établissement de traitement de déchets gazeux (par exemple, pour hydrolyse dans un épurateur avec de l'eau ou du NaOH avec un taux d'élimination de 99,9 %). Les effluents organiques des évacuations de l'épurateur peuvent être destinés à l'incinération afin de détruire toute trace de solvant organique, ou ils peuvent être adsorbés sur du charbon actif. Les gaz résiduels de la première étape de réaction sont brûlés.

La Figure 13.5 présente les courants de gaz et d'eau résiduels résultant du procédé de phosgénation.

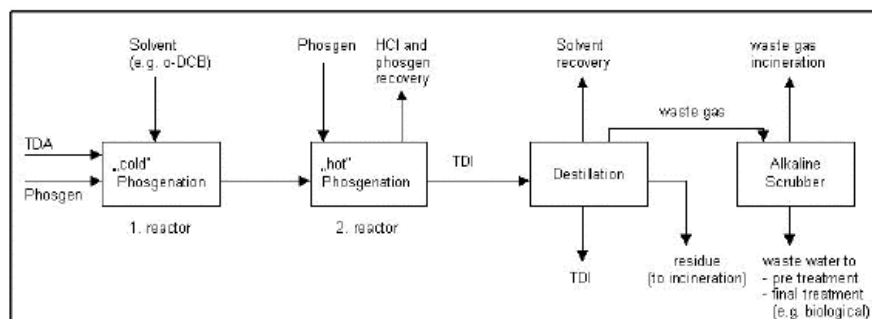


Figure 13.5 : Gaz résiduels et eaux usées provenant d'une fabrique de TDI {UBA (Germany) 2001}

13.2.4 Variantes et alternatives du procédé de fabrication

À l'échelle de la recherche et du développement, du TDI a été produit par phosgénation de chlorhydrates de toluène diamine. Par exemple, dans le procédé de Mitsubishi Chemical, les toluène diamines sont dissous dans du o-dichlorobenzène et convertis en suspension de sel par injection de HCl sec. Le phosgène réagit ensuite avec les chlorhydrates à des températures élevées et avec une forte agitation de sorte à donner des diisocyanates. Le HCl évolué est éliminé avec un courant de gaz inerte. Le traitement final et la purification se fait par distillation fractionnée. La capacité de sélectivité au TDI peut aller jusqu'à 97 % (pour le diamine) et la sélectivité globale aux diisocyanate peut être de 81 % (pour le toluène) [Weissermel & Arpe, 1993 n°59].

Le TDI peut être produit directement à partir du dinitrotoluène par carbonylation en phase liquide avec du o-dichlorobenzène. L'avantage majeur de cette méthode est qu'elle évite le recours au phosgène (peu souhaitable en raison de sa volatilité et de sa toxicité) ainsi que les problèmes de récupération des déchets liés à l'acide chlorhydrique. Mitsui Toatsu et Mitsubishi Chemical ont fait breveter des technologies relativement à cette méthode [Weissermel & Arpe, 1993 n°59].

Des réactions en une seule étape ont été développées sur la base de la réaction entre le dinitrotoluène et le monoxyde carbone, mais elles ont été abandonnées en raison des conditions difficiles de la réaction. Elles ont été remplacées par des méthodes en deux étapes avec des catalyseurs au sélénium [Wells, 1991 n°60].

13.3 Niveaux de consommation et d'émission

Remarque : Le procédé présenté à titre d'exemple pour la production de TDI n'a pas été couvert par le tour d'horizon européen que le CEFIC a offert en contribution à la description des autres procédés cités comme exemples contenue dans le présent document. Les données relatives à la consommation et aux niveaux d'émission reposent fortement sur les chiffres soumis par l'Allemagne.

Une poignée d'« acteurs globaux » produit la plus grosse partie du TDI dans le monde (à savoir, BASF, Bayer, Dow, Huntsman). Même une légère différence dans le savoir-faire peut donner un avantage économique de sorte que des informations détaillées sur les solvants, l'ingénierie de la procédure et le coût sont souvent classés comme des secrets industriels et ne peuvent donc être publiés. C'est pourquoi les données disponibles sont rares pour d'éventuels échanges d'informations et toute généralisation ne doit être avancée qu'avec une extrême prudence.

13.3.1 Niveaux de consommation

Une tonne de TDI de produit requiert 875 kg de toluène diamine et 1420 kg de phosgène. Cela représente, pour les isomères o et p, un rendement de 85 % [Wells, 1991 n°60]. Le rendement des procédés intermédiaires est d'environ 97 % pour le DNT et de 92 % pour le TDA par rapport au toluène. 95 % de l'acide sulfurique est récupéré et réutilisé dans le procédé [UBA (Germany), 2000 n°143].

13.3.2 Émissions dans l'air

Deux façons différentes de diminuer la pollution des émissions d'air existent :

- décomposition du COV et du NOx dans les unités centrales d'incinération (thermique et/ou catalytique)
- adsorption sélective non centrale ou mesures d'adsorption

Les données suivantes proviennent toutes d'usines allemandes. Elles sont basées sur des limites d'installation qui excluent la fabrication d'hydrogène et de chlore, mais incluent la récupération de l'acide sulfurique et d'acide nitrique. Toutes les valeurs de concentration d'émission sont des moyennes sur une demi-heure.

13.3.2.1 Émissions de l'incinération centrale

Certaines installations allemandes [UBA (Germany), 2000 n°143] décomposent les gaz résiduels par incinération et/ou co-incinération, dans une unité de réutilisation de l'acide sulfurique par exemple. Les émissions ne sont pas spécifiques pour la production de TDI en raison de l'addition de gaz combustible dans l'incinérateur de déchets gazeux. Aucun résultat relatif aux mesures d'émission n'est rapporté, mais on peut inférer certaines données dans une certaine fourchette :

Unité de nitration :

C_{total} (3 - 36 mg/m³), CO (24-132 mg/m³), NOx (12 - 250 mg/m³), SO₂ (20 mg/m³)

Unité de phosgénation :

C_{total} (2 - 20 mg/m³), HCl (30 mg/m³), poussière (11 mg/m³), SO₂ (20 - 250 mg/m³)

Une société déclare que la co-incinération produit davantage d'émissions que l'incinération adaptée.

13.3.2.2 Émissions de la purification non centrale

Les émissions suivantes ont été enregistrées pour l'installation suivante [UBA (Germany), 2000 n°92] :

Unité de nitration :

Nitrotoluène (0,7 mg/m³), toluène (45 mg/m³), NO_x (109 mg/m³).

On utilise l'absorption avec oxydation partielle pour oxyder les oxydes d'azote et les COV. Les émissions de COV sont réduites de 99,8 %. L'oxydation de NO_x et la dissolution dans de l'eau donne de l'acide nitrique qui peut être réutilisé. Les gaz résiduels peuvent être redirigés vers un système de combustion parce que l'unité d'absorption/oxydation est sensible aux perturbations.

Unité d'hydrogénation :

Après l'épurateur : solvant (12 mg/m³), TDA (4 mg/m³), NH₃ (7 mg/m³).

De petites quantités d'hydrogène contenant de gaz résiduels sont réduites dans une unité de combustion.

Unité de phosgénation :

Après l'épurateur : solvant (27 mg/m³), TDA (4 mg/m³), phosgène (< 0,01 mg/m³).

Des gaz résiduels avec de faibles concentrations de diisocyanates peuvent être traités par lavage à l'eau (concentration réalisable < 5 mg/m³ de diisocyanate), mais aucune donnée raisonnable n'est disponible. De petites quantités de monoxyde de carbone contenant de gaz résiduels sont oxydées dans une unité de combustion.

13.3.3 Émissions dans l'eau

La production d'eaux usées de l'**unité de nitration** dérive de la réaction (0,2 m³/t DNT), de l'acide nitrique utilisé (0,37 m³/t DNT avec 65 % de HNO₃, < 0,01 m³/t DNT avec 99 % de HNO₃) et du lavage du produit. Les eaux utilisées sont relâchées au niveau des unités de concentration / récupération de l'acide sulfurique et des laveurs. Les principaux composants sont les produits organiques et dérivés, à savoir, les di- et trinitrocrésols, les nitrates/nitrites et les sulfates. La charge organique est toxique et médiocrement biodégradable. Sur une installation allemande, le résultat est un courant d'effluent de 1,3 m³/t et de 4 kg de DCO/t de DNT produit. La toxicité mesurée (bactéries luminescentes) était dans une fourchette de LID = 600 – 800. Dans une autre installation allemande plus ancienne, le courant d'effluent après traitement (extraction) est de 1 m³/t avec 4 kg de DCO/t de DNT, 1 kg de COT/t de DNT, 14 kg de nitrate/t de DNT, 10 kg de nitrite/t de DNT et 23 kg de sulfate/t de DNT. La refonte de ce procédé peut poser des questions d'efficacité du procédé et entraîne une réduction presque complète de la quantité de nitrite et une certaine diminution de la quantité de sulfate et de nitrate [UBA (Germany), 2000 n°143] [UBA (Germany), 2000 n°92]. Si de l'acide hautement concentré est utilisé, la quantité d'eaux usées par produit est considérablement diminuée.

Les unités d'hydrogénation et de phosgénation produisent des eaux usées à partir du procédé de production et des opérations de nettoyage. Cependant, la charge de polluant est bien plus faible que celle produite par l'unité de production.

Dans l'**unité d'hydrogénation**, les eaux usées dérivent de la réaction (0,6 m³/t de TDA) et de la purification du produit. Dans une installation allemande, le prétraitement et la réutilisation des eaux usées (par élimination de l'ammoniac et des composés organiques à point d'ébullition bas) réduisent de 50 % les eaux usées résultant de l'hydrogénation volume restant des eaux usées de 0,7 m³/t de TDA). Outre le TDA, l'eau usée contient de l'ammoniac, de l'aminotoluène et de l'hexahydrotoluidène [UBA (Germany), 2000 n°143].

Dans l'**unité de phosgénation**, la quantité d'eau usée sur une installation allemande est d'environ 8 m³/t de TDI et a une teneur en COT < 0,4 kg/t de TDI avant traitement biologique. Contrairement au DNT et au TDA, le TDI contenu dans les eaux usées est hydrolysé et décomposé en urées et dioxyde de carbone. Les cuves de stockage de TDI peuvent générer des émissions d'eau des mêmes sources, comme pour les émissions atmosphériques (voir ci-dessus).

Les valeurs spécifiques d'émission pour les eaux usées provenant d'une unité allemande de nitration et d'hydrogénation sont données dans le Tableau 13.2.

		Total procédé (2)	Fabrication de :		
			TDI seul ^(1,4)	TDA	DNT
		par tonne de TDI	par tonne de TDI	par tonne de TDA	par tonne de DNT
Quantité d'eau usée	m ³ /t	6	4,4	0,7	0,9
DCO	kg/t	6	1,3	1,0	4,6
COT	kg/t	2	0,4	0,3	1,2
Nitrate	kg/t	15			20
Nitrite ⁽³⁾	kg/t	10			14
Sulfate	kg/t	24			33

1. Sur d'autres sites, les émissions d'eaux usées se rapprochent de zéro en remplaçant le traitement des déchets gazeux en milieu humide par l'incinération.
2. Sur d'autres sites, les émissions d'eaux usées sont réduites en remplaçant le traitement des déchets gazeux en milieu humide par incinération.
3. On évite les émissions de nitrite sur d'autres sites par des mesures en cours de fabrication
4. Eaux usées des réservoirs de stockage comprises

Tableau 13.2 : Émissions spécifiques des procédés de fabrication de TDI avant traitement biologique en Allemagne
(commentaire D 101 sur le premier avant-projet)

En ce qui concerne les données dans le Tableau 13.2, les émissions après traitement biologique (y compris nitrification / dénitrification) pour le processus tout entier sont : COT < 0,4 kg/t de TDI et TNb (total azote) < 0,2 kg/t.

13.3.4 Déchets

L'étape d'hydrogénation produit des résidus de distillation et de catalyseurs usés. L'utilisation d'acide sulfurique concentré peut produire des produits de corrosion à base de sulfate de fer. L'unité de phosgénation produit des résidus de distillation, des solvants contaminés et du charbon actif qui doivent être éliminés principalement dans une station d'incinération.

Sur une installation allemande, [UBA (Germany), 2000 n°92] l'unité d'hydrogénation produit 0,03 tonnes de déchets/t de TDA (pour incinération). L'unité de phosgénation produit 0,05 tonnes de déchets/t de TDI (pour incinération). Les volumes de déchets dépendent de l'unité de TDI et de la capacité de l'unité locale d'incinération à gérer une alimentation en déchets à haut degré de viscosité.

13.4 Techniques à prendre en considération pour déterminer les MTD

13.4.1 Conception du procédé

13.4.1.1 Méthode

Toutes les usines de TDI dans le monde utilisent le procédé au phosgène avec nitruration de toluène, suivie par hydrogénation du dinitrotoluène et phosgénation en TDI. Du chlorure d'hydrogène, pur ou sous forme de solution aqueuse concentrée, est récupéré du procédé, théoriquement pour réutilisation et/ou vente, mais cela dépend de la demande du marché. Le chlorure d'hydrogène sert à produire du chlore pour la fabrication du phosgène et de l'hydrogène en vue de la production de TDA. L'excédent de phosgène, non converti pendant la réaction, est récupéré pour recyclage dans le procédé et la fraction résiduelle non récupérée est mise à réagir avec le NaOH avec une efficacité d'élimination de 99,9 %. Toute trace de solvants organiques peut être adsorbée sur du charbon actif [UBA (Germany), 2000 n°143] ou incinéré.

13.4.1.2 Équipements de stockage et de chargement

En raison des propriétés dangereuses du TDI et du chlorure d'hydrogène, les considérations de sécurité sont particulièrement importantes en ce qui concerne le stockage. Le point d'ébullition du TDI est d'environ 250 °C et sa pression gazeuse est relativement faible à température normale de conservation. Le point d'inflammabilité est bien au dessus des 100 °C, et cette substance n'est donc pas considérée comme inflammable. En sus des techniques générales de conservation, des conditions particulières de conservation du TDI telles que celles ci-dessous peuvent s'appliquer [HMIP UK, 1993 n°100] :

- * des réservoirs horizontaux et verticaux en acier ordinaire ou inoxydable garnis de façon appropriée
- * des réservoirs et tubages associés sont isolés et chauffés de l'extérieur (avec des bobines d'eau chaude ou par chauffage électrique) afin de maintenir la température à 20 – 25 °C (point de fusion du TDI = 13 °C).
- * le TDI réagit facilement en présence d'eau, d'acides, de bases, d'alcools et d'amines (généralement avec une génération substantielle de chaleur et évolution du dioxyde de carbone) : les tubes d'admission d'air doivent donc être équipés d'un système de séchage (comme du gel de silice) ou le réservoir doit être isolé à l'azote sec.
- * des agents de stabilisation peuvent être ajoutés au produit pour prévenir une perte de qualité et l'augmentation accidentelle de la présence d'impuretés.
- * les pertes de respiration du réservoir sont souvent minimisées par une structure à toit flottant interne ou par stockage sous azote à pression atmosphérique.
- * les évacuations provenant des réservoirs sont acheminées vers les épureurs ou un incinérateur. Pour les incinérateurs, la température élevée de destruction du TDI peut demander un carburant d'appoint, en particulier si le réservoir prévoit une isolation à l'azote au lieu d'une isolation atmosphérique.

Les systèmes de chargement de TDI dans des camions- ou wagons-citernes sont normalement équipés de dispositifs de retour de vapeur afin de minimiser les dégagements ou de passer à une technique appropriée de traitement (lavage à l'eau par exemple). Des émissions de TDI pendant les opérations de chargement sont minimisées en purgeant de façon appropriée les conduites et les connexions de raccord avant décrochage. Les évacuations de purge sont ensuite envoyées vers un système de retour de vapeur ou traitées.

Le chlorure d'hydrogène pur n'est pas conservé en gros volumes : on utilise normalement un bassin tampon de petit volume pour faciliter sa réutilisation continue ou sa destruction [UBA (Germany), 2000 n°143]. Lorsque le chlorure d'hydrogène est vendu (en particulier lorsqu'il est présent sous forme de solution aqueuse concentrée), la capacité de stockage est installée au minimum compatible avec les conditions requises d'expédition et les besoins en tamponnage associés aux fluctuations possibles de la production.

13.4.1.3 Consommation de matières premières

La sélectivité et le rendement de la réaction entre DNT et TDA est de 98-99 % [Weissermel & Arpe, 1993 n°59] [BUA-Stoffbericht 192]. Bien que la littérature mentionne entre autre la réduction au Fe/HCl [Weissermel & Arpe, 1993 n°59], la réaction est généralement exécutée par hydrogénation catalytique. Des progrès importants ont été faits dans la réduction des pertes de matières brutes en employant des catalyseurs plus performants et des efforts sont encore faits, principalement sous l'impulsion de facteurs économiques. La sélection du catalyseur est conçue de façon à maximiser la production de TDA. Une fois le catalyseur choisi, la réaction est soigneusement contrôlée de façon à :

- (i) optimiser les rendements, régler la température et la proportion des réactants
- (ii) préserver les rendements élevés en effectuant une analyse fréquente (voire continue) des réactants.

Certains des facteurs importants à prendre en compte sont : la distribution de gaz ; la bonne conception et le bon entretien des cyclones et des pieds plongeants ; les instructions de service ; les équipements de débouchage de l'arroseur à la fermeture ou de soufflage des pieds plongeants en cas de colmatage ; la consommation du catalyseur et la surveillance des températures et des pressions.

La perte en matières brutes est également réduite par un système de récupération de TDI conçue de façon appropriée en aval de la réaction et la sélection des condition optimales sur toute l'installation afin de prévenir toute réaction collatérale ou dégradation des produits désirés [UBA (Germany), 2000 n°143].

13.4.1.4 Consommation des utilités

L'utilisation de l'électricité et de la vapeur représente une part importante des coûts de production de TDI. L'eau brute peut être une source de problèmes écologiques importants, en particulier dans les régions sèches et chaudes.

La réutilisation de cette énergie dans le complexe est un problème clé et un système approprié de gestion d'énergie au niveau du site est un outil essentiel pour assurer des performances de haut niveau dans une

unité de TDI. De la vapeur peut se produire dans l'unité d'hydrogénation et est soit envoyée vers une turbine activant les compresseurs d'air, soit utilisée pour produire de l'électricité de l'unité de TDI.

La consommation de vapeur à l'intérieur de l'usine de base de TDI est principalement destinée à la distillation de TDA. La consommation de vapeur des nouvelles colonnes de distillation peut être optimisée en utilisant des méthodes standard de conception. Des colonnes existantes peuvent utiliser des techniques de réorganisation en plateau ou de remballage, mais la consommation réduite de vapeur est souvent secondaire pour le décongestionnement de la capacité de l'usine.

Les principaux consommateurs d'énergie mécanique d'une unité TDI sont les compresseurs de l'unité de reformage pour la production d'hydrogène. Les moyens habituels de réduire la consommation d'énergie des compresseurs peuvent être appliqués (c'est-à-dire, modèle efficace ou réduction des chutes de pression) et des améliorations mineures peuvent aussi être obtenues en utilisant des joints étanches aux gaz. En particulier dans les climats chauds, beaucoup d'énergie électrique est consommée dans les unités de réfrigération requises pour condenser les courants de gaz résiduels de phosgène ou le chlorure d'hydrogène froid pour éliminer les impuretés [UBA (Germany), 2000 n°143].

13.4.2 Émissions dans l'air

Le caractère dangereux du TDI et sa capacité à sensibiliser les ouvriers requièrent de prendre des mesures strictes de précaution afin de minimiser l'exposition professionnelle et ces mesures présentent à leur tour des avantages écologiques.

Généralement, les courants de déchets gazeux provenant de tous les procédés (fabrication de DNT, de TDA et de TDI) sont traités afin de réduire les composés organiques ou acides. La plus grosse partie de la charge organique est éliminée par incinération. On recourt à l'épuration pour éliminer les composés acides et les composés organiques à basse concentration. L'épuration est également appliquée en combinaison avec l'incinération.

Toute une gamme de techniques est disponible pour prévenir et contrôler les émissions atmosphériques résultant de la production de TDI, notamment [HMIP UK, 1995 n°73] [UBA (Germany), 2000 n°143] :

Conservation de la matière première : La conservation de l'acide nitrique peut prévoir une évacuation vers des épurateurs sous milieu humide (avec réutilisation des liqueurs d'épuration). Des systèmes de récupération des gaz ou d'incinération sont normalement utilisés pour l'évacuation des liquides organiques.

Nitration du toluène : Les évacuations du réacteur de nitration sont lavées (dans une solution caustique faible) ou, le plus souvent, détruites dans un incinérateur thermique ou catalytique. On peut faire recours à une réaction catalytique sélective pour réduire les oxydes d'azote et COV. Les émissions d'oxyde d'azote provenant d'une installation de DNT (100 tonnes/an) peuvent être réduites de 99,5 % et celles de COV (48 tonnes/an) de 99,8 %.

Préparation du toluène diamine : L'isopropylamine, si de l'isopropanol est utilisé comme solvant, et/ou d'autres hydrocarbures volatiles peuvent se former suite à une réaction collatérale et peuvent être détruits par incinération.

Phosgénation des toluène diamines : Les gaz résiduels de la phosgénation contiennent du phosgène, du chlorure d'hydrogène et, le cas échéant, des vapeurs de solvant à l'o-dichlorobenzène et des traces de TDI. Ces substances sont recyclées dans le procédé de fabrication dans la mesure du possible. Si cela n'est pas possible, l'o-dichlorobenzène et le phosgène peuvent être récupérés dans des condensateurs refroidis. Le phosgène n'ayant pas réagi est récupéré et recyclé dans le processus. Les résidus non récupérés sont détruits par contact avec de la soude caustique. Les gaz d'effluent sont incinérés. Les émissions potentielles de tétrachlorure de carbone dépendent de la pureté du monoxyde de carbone provenant de la synthèse du phosgène. Le chlorure d'hydrogène qui est électrolysé pour obtenir du chlore et de l'hydrogène doit être exempt d'o-dichlorobenzène. Le chlorure d'hydrogène évolué résultant de l'étape de phosgénation « à chaud » peut également être récupéré. Les épurateurs peuvent éliminer > 99,9 % du chlorure d'hydrogène des gaz résiduels.

Traitement final et distillation du TDI : Après épuration et recyclage de l'o-dichlorobenzène, les gaz résiduels contiennent probablement du chlorure d'hydrogène (pouvant être récupérés), du tétrachlorure de carbone et du phosgène. Les résidus liquides chauds de la distillation peuvent être traités pour récupération ultérieure du TDI, puis incinérés.

Récupération du phosgène de la production de TDI : Le produit brut de la phosgénation « à chaud » contient environ 2 % de phosgène pouvant être récupéré par distillation. Le phosgène peut aussi être éliminé par une purge à l'azote, mais ce courant contaminé devra ensuite être nettoyé.

L'acide chlorhydrique est éliminé des gaz résiduels par des épurateurs (élimination > 99,9 %). Des gaz résiduels avec de faibles concentrations de diisocyanates peuvent être traités par lavage à l'eau (concentration réalisable < 5 mg/m³ de diisocyanate).

Élimination du phosgène des gaz résiduels : Le phosgène n'ayant pas réagi est récupéré et recyclé dans le processus. Le phosgène n'ayant pas réagi et les gaz résiduels des usines de traitement du phosgène sont détruits dans une unité de décomposition. On obtient ce résultat par plusieurs méthodes différentes, à savoir :

- * la décomposition avec des agents d'épuration alcalins, principalement une solution à l'hydroxyde de sodium. Les gaz résiduels sont entraînés dans des tours chemisées en haut desquelles une solution à l'hydroxyde de sodium est introduite. De la solution d'hydroxyde de sodium de compensation est ajoutée sous contrôle de pH. Des épurateurs Venturi peuvent également être utilisés.

- * la décomposition dans des tours à charbon actif. Les gaz résiduels passent dans des tours remplies de charbon actif et alimentées en eau. L'eau et les gaz résiduels sont normalement introduits en parallèle afin d'éviter d'inonder le garnissage. L'eau est, habituellement, recyclée. Si la concentration en acide chlorhydrique se formant par décomposition du phosgène dépasse les 10 %, l'effet de décomposition est considérablement réduit. Par conséquent, une réserve suffisante d'eau fraîche doit être disponible. Pour des raisons de sécurité, deux tours en série sont fréquemment prévues.

- * la combustion. Les gaz résiduels sont brûlés de sorte à convertir le phosgène en CO₂ et HCl seulement. L'un des avantages de cette méthode est que tous les polluants restants dans les gaz résiduels, par exemple les solvants et le monoxyde de carbone, sont brûlés ensemble. Normalement, le gaz de sortie provenant des équipements de destruction de phosgène est continuellement surveillé pour détecter le contenu en phosgène résiduel.

- * des mesures techniques primaires. Les mesures techniques primaires visent à prévenir l'émission de phosgène en provenance des équipements clos. Elles sont implémentées, par exemple, par le choix de matériaux résistants de qualité supérieure pour les équipements et les lignes ; des tests soigneux de ces équipements et de ces lignes, en particulier les soudures ; des tests de détection des fuites avant de remettre en marche les unités ; l'usage de pompes fermées hermétiquement par rapport à l'extérieur (pompes chemisées de moteur, pompes magnétiques) ; l'usage de matériaux de qualité supérieure pour les joints d'étanchéité de brides ; inspections régulières des équipements et des lignes. Dans le domaine des techniques de régulation de procédé, des conditions particulièrement restrictives sont établies pour assurer la qualité et la bonne conception des équipements de régulation. Les équipements de l'usine plus particulièrement importants pour la sécurité sont dotés d'instruments de contrôle supplémentaires. Les systèmes automatiques assurent un arrêt immédiat et sûr de l'installation lorsque des paramètres importants de procédé dépassent une largeur de bande réduite. De plus, la probabilité d'une émission de phosgène et le risque d'émission sont réduits davantage encore par une optimisation continue du système de fabrication. De cette façon, le nombre de cuves contenant du phosgène et leur teneur en phosgène est réduit.

- * des mesures techniques secondaires. Des mesures techniques secondaires sont adoptées pour détecter les fuites aussitôt que possible et pour combattre la présence de phosgène s'échappant. Ces mesures incluent, par exemple, des systèmes d'alarme en fonctionnement continu pour la surveillance de l'air de la salle et de l'air environnant, des systèmes de lutte contre la présence d'échappées de phosgène par réaction chimique (par exemple, barrages à l'ammoniac gazeux dans le cas d'émissions gazeuses), tuyaux chemisés et confinement intégral des installations et unités de traitement du phosgène.

- * des mesures relatives à l'organisation. Les mesures relatives à l'organisation assurent que le personnel exploite les installations en toute sécurité et met en œuvre des contre-mesures rapides en cas de détection de dysfonctionnements ou de fuites. Ces mesures incluent une formation spéciale, une inspection de routine des installations, une formation pour répondre aux situations exceptionnelles, des instructions claires de fonctionnement et des discussions régulières sur les questions de sécurité.

- * des mesures relatives à la sécurité personnelle. Les mesures relatives à la sécurité personnelle assurent que le personnel est protégé contre toute exposition en cas de dégagement éventuel de phosgène dans

l'atmosphère et que toute exposition éventuelle est détectée suffisamment tôt pour prévenir l'inhalation d'une dose qui pourrait être dangereuse pour la santé. Le personnel est donc doté de masques ou dispositifs de respiration de secours appropriés.

Les nouveaux procédés de fabrication qui exploitent la meilleure combinaison de techniques peuvent atteindre les limites indiquées dans le Tableau 13.3.

Paramètre	mg/m ³
Phosgène	1
Chlorure d'hydrogène	10
Diisocyanates (comme groupe NCO total)	0,1
Oxydes de soufre (exprimé sous la forme SO ₂)	300
Oxydes d'azote (du procédé de nitration) exprimé sous la forme NO ₂	100
Oxydes d'azote (de la combustion) exprimé sous la forme NO ₂	300
Total des matières particulaires	20
Composés organiques volatiles (excluant les particules)	20
Total des composés de classe A (comme composé)	80
Total des composés de classe B (comme toluène)	
Remarque : Les conditions de référence pour niveaux réalisables sont 273K, 101,3 kPa	

Tableau 13.3 : Émissions réalisables avec les nouveaux procédés de fabrication de TDI [HMIP UK, 1995 n°73]

13.4.2.1 Effluents gazeux de l'absorbeur

Les effluents gazeux de réaction dans le courant quittant l'absorbeur de procédé contiennent des éléments non condensables (azote, oxygène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et argon), de même que de l'eau vaporisée et des traces de contaminants organiques.

13.4.2.2 Incinération des résidus

Toute installation de TDI peut être dotée d'équipements pour incinérer les résidus et d'autres pour réutiliser le chlorure d'hydrogène. Les équipements d'incinération produisent des gaz de combustion. La technique pour minimiser ce courant inclut la réduction de la formation de résidus à l'étape de la réaction (en surveillant la réaction) et la garantie de bonnes conditions de fonctionnement (pour réduire la perte de produits intéressants dans les courants de résidus et pour éviter la dégradation de produits valables dans l'unité). Les gaz de combustion, après récupération de la chaleur, sont généralement traités dans des épurateurs à l'eau caustique. Les fines du catalyseur, lorsqu'elles sont présentes dans le gaz de combustion, peuvent être recueillies par un filtre électrostatique.

13.4.2.3 Courants divers d'évacuation

Il existe toute une gamme d'évacuations d'origines diverses, notamment : cuve de procédé, équipements de chargement, analyseurs de procédé, connexions d'échantillonnage, soupapes de sécurité et évacuations de maintenance. Les évacuations contiennent normalement des produits intéressants (TDI, chlorure d'hydrogène) dilués par des gaz non condensables (dioxyde de carbone, azote, oxygène). Voici certaines des techniques utilisées pour minimiser ces courants :

- * équilibre en phase gazeuse pendant les opérations de transfert et de chargement
- * systèmes clos d'échantillonnage
- * procédures appropriées de service pour nettoyer l'unité avant maintenance

Les évacuations sont normalement traitées dans des épurateurs à l'eau ou au caustique. Lorsqu'il est probable que de grosses quantités de composés organiques volatiles soient présentes, le courant peut être brûlé ou envoyé pour incinération.

13.4.2.4 Émissions fugaces

Les émissions fugaces sont généralement faibles parce que la pression de procédé est modérée. Ces émissions sont principalement constituées de TDI, de chlorure d'hydrogène et de composés organiques volatiles. En raison de leur nature toxique, les niveaux permis de TDI et de chlorure d'hydrogène dans l'air environnant sont extrêmement bas et des systèmes sensibles de détection sont installés pour surveiller la qualité de l'air ambiant. Pour des raisons de sécurité professionnelle, des mesures de grande

envergure ont été prises pour prévenir de tels dégagements, avec les avantages écologiques que cela implique. Des techniques de prévention sont décrites dans les Sections 13.4.2 et 5.3.1.3.

13.4.3 Émissions dans l'eau

Nitration du toluène : Les composants inorganiques des eaux usées sont du sulfate et du nitrite / nitrate. L'optimisation du processus peut donner des émissions de < 10 kg de nitrate / t de DNT et une teneur bien plus faible en nitrite (avant élimination ultérieure du traitement biologique). L'effluent contient des produits organiques et dérivés, soit des di- et trinitrocrésols. Nombre des composants nitro-organiques sont toxiques et médiocrement biodégradables. Les chiffres relatifs à la biodégradation de l'effluent complet dépendent du rapport entre les composés médiocrement biodégradables et les composés biodégradables tels que toluène inaltéré. Les techniques alternatives pour réduire la charge organique des effluents du processus de nitration sont : l'adsorption, l'extraction ou le stripage, la thermolyse/hydrolyse ou l'oxydation. L'extraction (avec le toluène par exemple), technique la plus utilisée, assure une élimination presque complète du DNT et une réduction des nitrocrésols à < 0,5 kg/t.

Dans certaines conditions locales, les eaux usées peuvent être traitées par ozonisation ou récupération des nitrocomposés, suivie par incinération.

Dans une usine allemande, les eaux usées de l'unité de nitration sont soumises à un prétraitement avec un courant provenant de l'usine de production de polyol (2,5m³/h) dans une installation à trois étages (voir ci-dessous) vouée principalement à éliminer la partie toxique particulièrement persistante de la DCO. L'élimination globale de DCO est de 98 % et l'élimination de nitrocomposés aromatiques est > 99 % [UBA (Germany), 2000 n°92].

* étape 1 : Dans l'unité d'absorption/sédimentation, les substances organiques sont adsorbées par des boues d'une station de traitement biologique et les boues sont ensuite séparées par sédimentation et incinérées. L'élimination de DCO est de 22 %.

* étape 2 : Le prétraitement biologique inclut une dénitrification du nitrite/nitrate et l'adsorption des nitrocomposés aromatiques, réduisant la teneur en DCO de 59 % encore (élimination de la DCO : 80 %). Les boues sont incinérées.

* étape 3 : Dans l'étape d'ozonisation, la DCO non dégradable (substances nitro-aromatiques) est convertie en DCO dégradable pour pouvoir être soumis à un autre traitement dans la station centrale de traitement biologique. Cela réduit encore la DCO de 4 % (élimination de la DCO de 21 % dans l'étape d'ozonation, avec une réduction de seulement 1,5 kg d'ozone /t de DCO), mais la biodégradabilité de la charge organique restante est améliorée et les mesures indiquent qu'elle est de 88 % (test Zahn-Wellens).

Préparation du toluène diamine : L'ammoniac peut être séparé par stripage. Les composés à point d'ébullition bas peuvent être séparés par distillation / stripage à la vapeur ou détruit par incinération. Les taux d'élimination réalisables sont : aminotoluène > 99 %, TDA > 90 % et DCO > 70 %. L'eau de procédé prétraitée peut être réutilisée dans le procédé industriel. L'isopropanol, le cas échéant, peut être récupéré pour réutilisation. Tout l'isopropanol perdu dans l'eau des épurateurs peut être soumis à traitement biologique.

Phosgénéation des toluènes diamines : Les effluents des tours de décomposition des effluents gazeux sont légèrement acides et contiennent des traces de solvants à l'o-dichlorobenzène. Les traces de solvants à l'o-dichlorobenzène dans les eaux usées peuvent être traitées biologiquement ou menées vers une chambre de combustion avec récupération de la chaleur et neutralisation des effluents halogénés.

Les nouveaux procédés de fabrication de TDI peuvent atteindre des limites de rejet de 10 mg/l de chlorobenzène et de 10 mg/l d'o-dichlorobenzène [HMIP UK, 1995 n°73]. Selon des mesures prises sur un site allemand, l'émission de o-dichlorobenzène après traitement biologique est < 1 g/tonne de TDI. Lorsqu'on utilise du dichlorobenzène comme solvant, des mesures intégrées au processus de fabrication doivent être prises pour minimiser/prévenir la formation de traces d'hexa-chlorobenzène dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique.

Le procédé de fabrication de TDI produit de l'eau à l'étape de nitration et d'hydrogénation et le rejet d'eau de ce processus représente une partie essentielle dans la conception de toutes les usines de TDI. De nombreuses techniques différentes sont utilisées en fonction des circonstances individuelles et de l'emplacement de l'unité de production. Les principales étapes impliquent normalement la concentration de contaminant dans un cours d'eau par évaporation (avec effet simple ou multiple).

Le courant contaminé concentré peut être géré de nombreuses façons différentes, selon la conception de l'installation. Ces différentes façons incluent : le brûlage du courant ou le recyclage des autres parties du procédé afin de maximiser la récupération de produits commercialisables avant de brûler le courant contaminé. Le courant d'eau « propre » récupéré de ces procédés de concentration est ensuite traité, normalement, dans des stations de traitement d'épuration biologique avant décharge. Les unités de traitement biologique peuvent prendre la forme soit d'une installation locale centralisée, soit d'une usine spéciale de traitement de TDI. L'adaptation du dispositif biologique de cette station aux nitrocomposés aromatiques est un élément essentiel pour assurer une bonne biodégradation.

13.4.4 Déchets

Le catalyseur d'hydrogénation récupéré est recyclé après centrifugation. Une partie est purgée du processus et peut être régénérée par des sociétés spécialisées, ou bien incinérée ou prétraitée avant élimination finale.

Les déchets organiques résultant de la fabrication de DNT, TDA et TDI sont incinérés.

13.4.5 Sécurité des installations

Beaucoup de substances dangereuses sont utilisées partiellement en grosses quantités : chlore, TDI, TDA, monoxyde de carbone, phosgène, hydrogène, acide nitrique, oxydes d'azote, DNT, toluène, etc. Un rapport de sécurité est requis conformément à la directive Seveso II (Directive du Conseil 96/82/CEE du 9 décembre 1996 relatif au contrôle des risques majeurs d'accidents impliquant des substances dangereuses). La sécurité des installations est extrêmement importante pour la prévention de la pollution atmosphérique et pour minimiser les eaux usées.

13.4.5.1 Dinitrotoluène (DNT)

Le dinitrotoluène fond à 55 – 60 °C et est habituellement stocké et transporté sous forme fondue dans les installations. La décomposition commence à 260 °C et des précautions doivent être prises pour s'assurer que le DNT pur et lavé ne soit pas chauffé à plus de 200 °C. Pour le DNT acide, la limite est bien plus basse et dépend de la composition.

13.4.5.2 Diisocyanate de toluène (TDI)

Le TDI et les produits en contenant sont des substances chimiques réactives et dangereuses. La manutention du TDI ne peut se faire que par un personnel expert et bien entraîné comprenant tous les risques associés au transport, au stockage et à l'utilisation de cette substance (voir le manuel « Polyurethane TDI Handbook », BASF Corporation).

Il faut prendre soin de prévenir tout contact entre l'eau et le TDI parce que l'eau réagit facilement en présence de TDI et est un contaminant fréquent des diisocyanates. Le risque de cette réaction est la formation de CO₂ et l'augmentation de pression qui en résulte dans les conteneurs fermés. Même une petite quantité d'eau peut provoquer des problèmes sérieux et les recommandations de sécurité suivantes doivent être observées :

- * stocker le TDI dans un environnement sec avec un tampon à l'azote sec ou à l'air sec.
- * obturer et boucher toutes les lignes partant de, ou arrivant dans les réservoirs de stockage.
- * les raccords et branchements doivent être entretenus et stockés dans un milieu sec.
- * ne pas fermer hermétiquement tout conteneur de TDI qui a été, ou dont on suppose qu'il a été, contaminé à l'eau.

Éviter la contamination par des composés basiques tels que la soude caustique, les amines ou autres substances semblables. La réaction entre le TDI et ces produits peut entraîner la production de chaleur et de CO₂. Tout dégagement de CO₂ dans des cuves ou des lignes de transport fermées hermétiquement ou restreintes d'une façon ou d'une autre peut entraîner une rupture violente (voir le manuel « Polyurethane TDI Handbook », BASF Corporation).

13.4.5.3 Phosgène

Le phosgène, tel que produit dans des installations intégrées de TDI, doit être géré avec beaucoup de soin en raison de son caractère gazeux et très toxique. Deux des méthodes les plus communes de préserver la sécurité des installations sont :

- * Le confinement. Dans ce cas, toutes les opérations avec du phosgène doivent être conduites dans des bâtiments clos. Les déchets gazeux des salles peuvent être émis sans traitement. Des capteurs de phosgène contrôlent la concentration au sein du bâtiment. Si le phosgène est mesuré, tous les gaz contaminés (salle) au phosgène doivent être recueillis et détruits (par exemple, par épuration avec un médium basique).

- * Un barrage de vapeur à l'ammoniac. Aucun confinement requis. La zone environnante est surveillée. En cas de dégagement de phosgène, toute l'unité de phosgène est placée sous un barrage de vapeur. De l'ammoniac est ajouté à la vapeur pour réagir avec le phosgène.

13.5 Meilleures techniques disponibles

Comme expliqué au Chapitre 6, les meilleures techniques disponibles (MTD) pour un procédé de COGV sont établies en prenant en compte les trois niveaux de MTD dans l'ordre de préférence suivant : procédé illustratif MTD (le cas échéant) ; MTD générale COGV ; enfin, toute MTD horizontale pertinente. Les techniques suivantes sont des MTD pour procédé illustratif dans la production de TDI.

MTD pour la conception :

- * Toutes les installations de production de TDI dans le monde emploient maintenant un procédé basé sur la méthode de fabrication de toluène par le phosgène, il s'agit donc d'une MTD.

MTD pour la consommation et la réutilisation :

- * La MTD consiste à optimiser la réutilisation du chlorure d'hydrogène.
- * La MTD consiste à optimiser la réutilisation de l'acide sulfurique (fabrication de DNT).
- * La MTD consiste à optimiser la valorisation énergétique de la réaction exothermique (sans compromettre l'optimisation du rendement) et de l'incinération des gaz résiduels (grâce à un incinérateur de récupération par exemple).

MTD pour les émissions atmosphériques :

- * La MTD pour les gaz résiduels consiste en un traitement avec les laveurs (en particulier, pour l'élimination du phosgène, du chlorure d'hydrogène et des COV) ou en l'incinération thermique pour destruction des composés organiques et les oxydes d'azote. Les faibles concentrations en matières organiques peuvent être traitées par d'autres techniques, telle que le charbon actif. Les oxydes d'azote peuvent aussi être minimisés par oxydation partielle. La MTD inclut également toute combinaison équivalente des méthodes de traitement.

- * Les concentrations à l'émission (moyennes horaires) associées à ces techniques sont les suivantes : phosgène < 0,5 mg/m³, chlorure d'hydrogène < 10 mg/m³. Les composés organiques mesurés sous la rubrique Total carbone < 20 mg/m³ (moyennes horaires) sont associés aux techniques par incinération.

La MTD pour eaux résiduelles de nitration consiste en :

- * la réduction du volume des eaux résiduelles et des émissions de nitrate/nitrite en optimisant le procédé de fabrication de DNT (volume des eaux usées [eau de procédé] < 1 m³/t)
- * l'optimisation de la réutilisation des eaux de procédé
- * l'élimination des composés nitrocomposés aromatiques (DNT, Di/Tri-nitrocrésols) pour réduire la charge organique (< 1 kg de COT/t de DNT) et assurer la biodégradabilité (> 80 % d'élimination avec test Zahn-Wellens). Traitement biologique final pour éliminer la DCO/COT et les nitrates.
- * L'incinération (au lieu du prétraitement et du traitement biologique des eaux usées)

La MTD pour eaux résiduelles d'hydrogénation consiste en :

- * l'élimination des composés nitroaromatiques par stripping distillation et/ou extraction des effluents
- * la réutilisation des eaux de procédé prétraitées volume d'eaux résiduelles $< 1 \text{ m}^3/\text{t}$ de TDA
- * l'incinération (au lieu du prétraitement puis du traitement biologique des eaux usées)

La MTD pour les eaux résiduelles de phosgénation consiste en :

- * l'optimisation des procédés pour assurer une charge organique en COT $< 0,5 \text{ kg/t}$ de TDI avant traitement biologique
- *

La MTD pour la sécurité des installations consiste en :

- * le confinement partiel des éléments les plus dangereux du procédé de phosgénation ou mise en place de mesures de prévention (comme un barrage à la vapeur/ammoniac) contre les effets de rejets accidentels de phosgène.

13.6 Techniques émergentes

On peut également éviter d'utiliser du phosgène en utilisant du diméthylcarbonate pour la production de TDI. Au Japon, Ube a une installation pilote pour la carbonylation sélective en phase gazeuse du méthanol [Weissermel & Arpe, 1993 n°59], mais ces techniques n'ont jamais été utilisées à l'échelle industrielle.

14 REMARQUES DE CONCLUSION

Ce chapitre vient en conclusion de notre échange d'informations sur le secteur des COGV et jette un regard vers l'avenir sur des questions qui doivent être prises en compte pour toute mise à jour future du BREF.

14.1 Aperçu général sur l'échange d'informations

L'échange d'information sur les COGV a été réussi dans l'ensemble. Un haut degré de consensus a été atteint suite à la deuxième réunion du groupe de travail technique (GTT) et aucune position divergente ne transparaît dans le présent document. De nombreux renseignements ont été mis à notre disposition et le degré de participation des acteurs industriels et des États membres était élevé.

En raison de la diversité des procédés de fabrication des COGV, le BREF ne donne pas d'informations très détaillées de l'ensemble du secteur des COGV. Il offre toutefois une première tentative positive en vue de définir les MTD pour l'ensemble du secteur et pour les procédés exemplaires.

14.1.1 Programme de travail

La Figure 14.1 présente l'échelonnage des phases clés dans l'échange d'information pour les COGV. On trouvera ci-dessous d'autres explications sur ces phases.

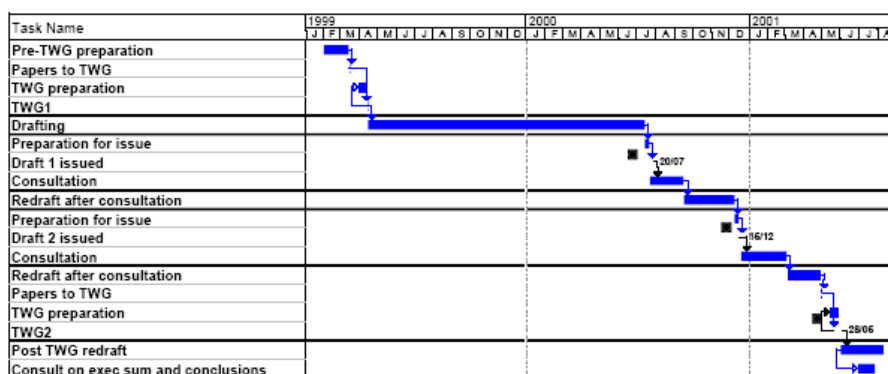


Figure 14.1 : Graphique de Gantt pour le programme de travail du BREF sur les COGV.

Bien qu'une part substantielle du travail pour le EIPPCB ait été entamée en février 1999 avec la préparation des documents de base pour la réunion de lancement du GTT, un travail considérable a été entrepris lors de l'atelier de Paris en 1997. Cet atelier a été organisé par le CITEPA pour le compte de la Commission européenne et visait à établir la façon dont un échange d'information pouvait être organisé pour l'industrie chimique en général. C'est cet atelier qui créa le terme COGV et établit la structure initiale du BREF en reprenant le principe des « Familles » et « Procédés » des documents de référence des MTD pour gérer de façon appropriée le grand nombre et la grande variété de procédés de fabrication des COGV.

La réunion de lancement du GTT pour les COGV s'est tenue à Séville les 13 et 14 avril 1999. Continuant sur les fondements posés lors de l'atelier de Paris, la portée et la structure du BREF ont été établies. Le changement principal par rapport aux décisions de l'atelier de Paris a été l'ajout d'un étage intermédiaire au BREF afin de faire le pont entre les informations générales de haut niveau (le BREF par « Famille ») et les informations hautement spécifiques des procédés exemplaires (le BREF par « Procédé »). Après la réunion, il a été demandé aux membres du GTT de compléter un questionnaire indiquant sur quelles parties du BREF ils étaient à même d'apporter des informations et quand ils pouvaient le faire. Cela se révéla utile dans la réalisation des promesses d'informations et dans l'identification des lacunes éventuelles.

Un premier projet de 340 pages a été publié en juillet 2000. La rédaction du texte a pris environ 15 mois, 6 mois de plus que prévu, principalement en raison des retards enregistrés par les membres du GTT dans la collecte des données et la rédaction des rapports de contribution. Le premier projet a été délibérément retardé afin de permettre l'intégration des contributions du CEFIC, celles-ci étant considérées comme particulièrement importantes pour la complétude du document.

Près de 800 observations ont été faites par le GTT sur le premier projet – toutes par voie électronique. Cela a permis une gestion bien plus souple des observations et, lorsque ce dernier a ensuite été analysé à la lumière des décisions du EIPPCB, cela a permis de présenter un panorama transparent des raisons pour lesquelles les commentaires avaient été pris en compte et comment ils l'avaient été.

La prise en compte des observations et du matériel technique supplémentaire a débouché sur la publication d'un second projet de 390 pages en décembre 2000. Celui-ci incluait les conclusions relatives aux MTD pour tous les procédés exemplaires ainsi que les MTD générales pour les MTD. Environ 700 observations ont été présentées sur le deuxième projet.

La deuxième réunion du GTT s'est tenue à Séville du 28 au 30 mai 2001. Après un examen d'introduction de l'échange d'informations, la plupart des débats ont porté sur les composants des MTD du BREF. Bien que l'accord sur les MTD pour les procédés exemplaires individuelles se soit fait plutôt rapidement, les discussions ont été bien plus longues sur les MTD générales pour les COGV (Chapitre 6). Un bon degré de consensus a finalement été atteint, mais il a été difficile de s'entendre sur les MTD générales qui étaient suffisamment flexibles pour couvrir tous les procédés de COGV et, pourtant, suffisamment spécifiques pour permettre la rédaction d'un document. Par conséquent, les MTD générales pour les COGV sont devenues presque horizontales.

La plus grande partie de la discussion lors de la deuxième réunion du GTT a porté sur la définition des MTD générales pour les polluants de l'air et de l'eau. Les principales raisons pour cela étaient le manque de données relatives aux émissions et l'absence d'un système paneuropéen de classification des polluants atmosphériques.

14.1.2 Sources d'information

Plus de 150 articles de matériel technique ont été soumis à l'échange d'information. La répartition des informations était plutôt bonne sur le secteur industriel des COGV, en dépit d'un manque frustrant de données quantitatives sur les émissions et les coûts. Les chapitres du BREF sur les procédés exemplaires doivent beaucoup aux rapports soumis par le CEFIC et à ses efforts considérables pour la coordination des études européennes sur les procédés de fabrication (souvent pour la toute première fois). D'autres contributions importantes ont été reçues de la part de, par ordre alphabétique, l'Allemagne, l'Autriche, la Finlande, les Pays-Bas, le Royaume Uni et la Suède.

Plus de 140 articles (matériel technique, projets de BREF, feuilles de calcul GTT complétées, etc.) ont été placées sur l'espace de travail des membres du site Web du EIPPCB. Au moment de la deuxième réunion du GTT (mai 2001), ces documents avaient été consultés 1 000 fois. Cela démontre la grande activité du GTT et la bonne exploitation du forum d'échange électronique ouvert sur l'espace de travail des membres.

Une complication particulière liée au BREF pour les COGV était le manque de fondements sur lesquels baser les conclusions relatives aux MTD. Les BREF portent habituellement sur toute la gamme des techniques utilisées dans un secteur industriel pour ensuite en extraire celles qui offrent les meilleures performances écologiques afin de déboucher sur des conclusions pour les MTD. Dans le cas des COGV, une bonne partie de l'examen des techniques a été (ou est encore) exécuté sur des BREF horizontaux (notamment, le BREF sur l'argument « Gestion / traitement des eaux usées / déchets gazeux dans l'industrie chimique). Bien que la coordination a été fréquente lors de la rédaction des BREF horizontaux et des COGV, l'interface restait problématique parce que les fondements pour les conclusions sur les MTD n'étaient pas toujours dans le BREF sur les COGV et lesdits fondements n'étaient pas fixés (en raison de la rédaction simultanée des BREF).

Bien que les données aient été validées par les membres du GTT, très peu de visites ont été réalisées sur le site par le EIPPCB en raison du manque de temps et du grand nombre de procédés industriels à prendre en compte.

14.2 Recommandations pour l'avenir

Le « BREF de l'IPPC "Outline and Guide" » (IEF, novembre 2000) déclare que cette section relèvera « toute lacune ou faiblesse dans nos connaissances » et donnera des recommandations « pour les recherches ou la collecte d'informations futures et pour l'échelle de temps requise pour la mise à jour des documents de référence à la lumière des développements techniques et/ou économiques en cours. »

La CE lance et soutient aujourd'hui, à travers ses programmes RTD, une série de projets touchant aux technologies propres, aux technologies émergentes de traitement et de recyclage d'effluents et aux stratégies de gestion. Potentiellement, ces projets pourraient apporter une contribution utile aux examens futurs des BREF. Les lecteurs sont ainsi invités à informer le EIPPCB à propos de tous résultats tombant dans le champ d'application de ce document (voir aussi la préface à ce document).

Les recommandations suivantes résultent de l'échange d'information sur les COGV.

14.2.1 Futurs procédés exemplaires

Les procédés exemplaires ont été choisis selon les critères suivants :

- * le procédé a une importance économique non négligeable
- * le procédé produit des émissions écologiques ou crée des problèmes qui justifient un échange d'informations
- * le procédé est en fonction sur un certain nombre de sites en Europe de sorte à obtenir une fourchette représentative de données
- * le procédé est un bon exemple des autres dans son sous-secteur des COGV (en raison des procédés ou opérations unitaires qui sont utilisés par exemple).

Bien que le GTT a accepté ces critères de choix comme solides, les Pays-Bas ont suggéré que ces mêmes critères pouvaient être développés en une méthodologie qui permettrait une sélection plus logique et responsable des procédés exemplaires. Il convient d'en prendre due considération, à l'avance, en vue de tout échange futur d'informations. Plusieurs membres souhaitaient également que l'on porte davantage l'accent sur l'importance de l'impact écologique.

Nonobstant toute procédure de sélection des futurs procédés exemplaires, l'échange d'informations a déjà identifié un certain nombre de candidats.

2-éthyl hexanol. La préoccupation était, lors de la réunion de lancement, que le choix des procédés exemplaires se concentraient trop sur les réactions continues en phase gazeuse [UBA (Germany), 2000 n°92]. La seule réaction en phase aqueuse ayant été choisie (la fabrication d'éthylène-glycol) utilise l'hydrolyse et pose des problèmes mineurs de pollution aquatique. Pour mieux répondre aux problèmes de pollution aquatique, la production d'alcool éthylique a été suggérée comme procédé exemplaire dans le sous-secteur « Oxygéné ». Un chapitre sur ce procédé est apparu dans le premier chapitre du BREF, mais les informations à ce sujet étaient insuffisantes pour justifier une inclusion continue. Ce procédé n'est maintenant couvert que par une brève description dans le Chapitre 3. Il est donc recommandé que le procédé pour la production de 2-éthyl hexanol soit prioritairement pris en compte pour inclusion comme procédé exemplaire lorsque le BREF sera passé en revue la prochaine fois.

Phénol. De même, la réunion de lancement a aussi reçu une proposition en provenance de Finlande pour inclure la production de phénol comme procédé exemplaire. Encore une fois, les informations étaient insuffisantes pour préparer un chapitre complet et la couverture est limitée à une brève description dans le Chapitre 3. Il est donc recommandé que le procédé pour la production de phénol soit prioritairement pris en compte pour inclusion comme procédé exemplaire lorsque le BREF sera passé en revue la prochaine fois.

Acide adipique. Suite au protocole de Kyoto, la CE a demandé un rapport [Ecofys / AEA Technology, 2001 n°150] qui souligne l'impact des émissions non réduites d'oxyde de diazote d'un producteur européen d'acide adipique. Les informations étaient insuffisantes pour préparer un chapitre complet et la couverture est limitée à une brève description dans le Chapitre 3. La DG Environnement propose d'inclure la production d'acide adipique comme futur procédé exemplaire. Le CEFIC se demande si la production d'acide adipique satisfait bien aux critères de sélection pour les procédés exemplaires du fait que les installations UE sont rares et que presque toutes les unités ont résolu la question critique des émissions d'oxyde de diazote du point de vue de l'environnement. Il est donc recommandé que le procédé

pour la production d'acide adipique soit prioritairement pris en compte pour inclusion comme procédé exemplaire lorsque le BREF sera passé en revue la prochaine fois.

TDI. Bien que le Chapitre 14 couvre le procédé de fabrication de TDI, il n'a pu exploiter l'aperçu général paneuropéen que le CEFIC a été en mesure d'apporter en contribution aux autres procédés exemplaires. Le chapitre repose beaucoup sur les informations soumises par l'Allemagne, mais il manque de détails. Il est donc recommandé que le procédé pour la production de TDI soit prioritairement pris en compte pour inclusion comme procédé exemplaire lorsque le BREF sera passé en revue la prochaine fois.

Autres procédés. Dans les observations sur le deuxième projet du BREF, le CEFIC indiquait que d'importants produits appartenant aux COGV, tels que l'éthyle benzène, le styrène et l'oxyde de propylène devaient être pris en compte pour inclusion comme procédés exemplaires.

14.2.2 Interface avec les autres BREF

BREF horizontaux. Le but est que les BREF verticaux et horizontaux offrent une matrice pour les informations relatives aux MTD. Le programme de travail sur les BREF prévoyait que la documentation pour les COGV serait rédigée en même temps que les BREF horizontaux. Cela a créé toute une série de cibles mouvantes pour les COGV, de sorte qu'il devenait difficile de savoir si des lacunes ou des recoupements importants existaient tant que tous les BREF horizontaux n'avaient pas été complétés. Toute révision future des BREF pour les COGV devra donc être faite parallèlement à une évaluation des informations contenues dans les BREF horizontaux, plus particulièrement pour ceux du WWWG & Storage.

BREF verticaux. De même, le champ d'application des COGV a été défini sans connaître celui des autres BREF pour les substances chimiques organiques (substances organiques et polymères raffinées) et inorganiques. Toute révision future des BREF pour les COGV devra donc être faite parallèlement à une évaluation des informations contenues dans les BREF verticaux, plus particulièrement pour ceux de l'industrie chimique. Plusieurs aspects des COGV méritent une attention plus particulière :

- * très peu d'informations ont été présentées sur les procédés de fabrication des COGV pour la production de composés du soufre et du phosphore et les composés organométalliques. Il est possible que ces procédés soient mieux couverts dans les BREFS sur les substances organiques raffinées.
- * la production d'urée est décrite brièvement en Section 3.5.2 mais pourrait être mieux couverte par un BREF sur les substances inorganiques.

14.2.3 Évaluation globale des effluents

Potentiellement, l'évaluation globale des effluents est un paramètre très utile et efficace pour l'évaluation complexe des eaux usées rejetées par l'industrie des COGV. Cet argument est couvert plus en détail dans le BREF WWWG [EIPPCB, Draft n°48]. Des développements relatifs aux tests sur la surveillance des données et statistiques, sur les méthodes et normes internationales et sur les systèmes nationaux de classification, doivent être de nouveau pris en compte dans toute future révision de ce BREF afin d'établir si l'évaluation de toxicité a un rôle plus important à jouer dans l'industrie des COGV.

14.2.4 Données relatives aux émissions et à la consommation

Bien que les chapitres sur les procédés exemplaires dans ce BREF contiennent de bons résumés sur les données relatives aux émissions et à la consommation pour l'industrie européenne des COGV, on note souvent une absence de données détaillées pour les installations individuelles. Le BREF exploite beaucoup, à raison, les informations sur les émissions et la consommation fournies par le CEFIC. Cela donne au document un degré élevé de crédibilité et d'autorité, ainsi qu'une structure cohérente et un bon degré de détail. Les apports du CEFIC impliquent une somme considérable de travail et sont reconnus comme des éléments clés de l'échange d'information. Les études de performances écologiques ont été particulièrement précieuses en établissant des références sur la base desquelles les installations européennes pouvaient être comparées entre elles – souvent, pour la première fois.

Pour certains des procédés exemplaires, toutefois, on relève un manque frustrant de données numériques sur les émissions ou la consommation, ce qui rend difficile la détermination des niveaux de la MTD relative. Lorsque des données sur les émissions existent effectivement, leur valeur est diminuée par la décision des acteurs industriels de regrouper les chiffres sous des fourchettes globales afin d'assurer l'anonymat des contributeurs. Ce n'est que pour les oléfines inférieures, pour lesquelles les fourchettes

d'émissions étaient subdivisées en tiers, qu'il a été possible d'entreprendre une évaluation plus détaillée des niveaux de MTD.

Même là où des données relatives aux émissions et à la consommation étaient disponibles pour les procédés de COGV, il était souvent difficile de faire des comparaisons de performances intéressantes. Le problème était lié aux complications introduites par des facteurs tels que le degré d'intégration avec d'autres procédés et l'importance donnée aux stations centralisées de traitement. Avant-même tout échange d'informations futur sur les COGV, il faut développer des méthodologies relatives au référencement en matière d'environnement afin de fournir des données sur les émissions qui soient plus cohérentes et qui permettront, par la suite, une évaluation plus logique et détaillée des MTD. Toute méthodologie de référencement doit prendre en compte, notamment, la définition des limites des installations et des conditions de référence des émissions (échantillonnage/période de base, méthodes de mesure, etc.). Il faut également noter qu'un tel exercice de référencement sera complexe et prendra du temps et qu'il pourrait également soulever des problèmes de confidentialité.

14.2.5 Données relatives aux coûts

Les données relatives aux coûts sont très rares pour les techniques discutées dans le BREF. Du fait que ces informations financières sont essentielles dans le processus décisionnel afin de déterminer la MTD, il a parfois été difficile d'atteindre une conclusion objective sur les MTD. Dans tout échange futur d'information, l'accent devra plus particulièrement être mis sur la collecte de données relatives aux coûts pour toutes les techniques.

Lorsque de telles données ont été fournies, les membres du GTT ont fait remarquer que la décision de conserver l'unité originale pour les coûts (sans normalisation des monnaies ou sans date) rendait difficile la comparaison des prix relatifs des techniques. Cependant, la normalisation des coûts dépend de l'existence d'une méthode standard convenue qui prenne en compte non seulement les taux de change, mais aussi les rabais. Aucune méthode de ce genre n'a été identifiée par le GTT et, par conséquent, plutôt que d'utiliser une méthode de conversion économiquement infondée, les données avaient été conservées dans leur unité de départ. L'absence d'une méthode standard de conversion est un problème pour tous les BREF et la préparation d'une solution à ce sujet sortait donc du cadre du BREF sur les COGV.

14.2.6 Autres polluants / problèmes

L'article 2(2) de la directive IPPC (96/61/CE) définit la « pollution » comme l'introduction dans le milieu naturel aérien, aquatique et terrestre de « substances, vibrations, chaleur ou bruit ». Ce BREF donne des informations détaillées sur les substances pouvant résulter des procédés de COGV et, en combinaison avec le BREF horizontal sur les systèmes de refroidissements, des informations sur les dégagements de chaleur. Par contre, peu d'informations sont disponibles au sujet des **vibrations** et du **bruit**. Il faut répondre à ce manque d'informations dans tout échange futur d'informations ou révision du BREF.

La **mise hors service des installations** est aussi spécifiquement mentionnée dans la directive (à l'Article 2.11 et à l'Annexe IV) ; hormis une brève mention dans la Section 5.1.4, la question est à peine traitée dans le BREF. Les révisions futures du BREF sur les COGV devront établir si des informations supplémentaires sont requises ou si ce sujet doit être mieux traité par un BREF horizontal spécifique.

La directive déclare également que la détermination de la MTD doit prendre plus particulièrement en compte la nécessité de **prévenir les accidents** (Annexe IV). Très peu d'informations ont été présentées à ce regard, peut-être en raison du recoupement potentiel avec la directive Seveso II. Toute révision future du BREF sur les COGV doit étudier davantage cet aspect.

14.2.7 Interface avec la stratégie de réduction des risques chimiques

Une question a été soulevée pendant la deuxième réunion du GTT sur la manière dont le BREF peut servir d'interface et de lien avec le développement par l'UE de stratégies de réduction des risques associés aux substances chimiques conformément au règlement du Conseil (CEE) 793/93 sur l'évaluation et le contrôle des risques liés aux substances existantes. La question n'a pas été abordée dans le présent document et doit être explorée dans toute révision future du BREF.

14.2.8 Des documents distincts pour les procédés exemplaires ?

Le projet n° 1 de BREF pour les COGV a mené les Pays-Bas à suggérer la publication de documents distincts pour les procédés exemplaires du fait que les organismes de réglementation n'ont pas

nécessairement besoin des sections sur les aromatiques, par exemple, lorsqu'ils octroient une licence pour un vapocraqueur. Le principal inconvénient de cette proposition serait l'alourdissement de la publication globale résultant de la création de documents indépendants sur les procédés exemplaires (à savoir, synopsis, préface, champ d'application, etc.). L'avantage serait la publication de documents plus courts, mieux ciblés et plus faciles à mettre à jour. Cela s'accorderait également avec la possibilité de couvrir un choix différent de procédés exemplaires chaque fois que le BREF est révisé (en créant un document « général » de base et un nombre croissant de « procédés exemplaires » détaillés). De plus, le principe serait simplifié par la capacité d'exécuter des recherches électroniques d'information (sur un CD contenant la série des BREF par exemple). L'idée de documents séparés devra être étudiée dans toute révision future du BREF.

14.2.9 Système de classification des polluants atmosphériques

La MTD générale sur les polluants atmosphériques (comme rapportée au Chapitre 6) repose lourdement sur le système de classification utilisé dans un État membre (les Pays-Bas). Ce système de classification a été adopté par le GTT comme un exemple de pratique à suivre et n'empêche pas l'utilisation d'autres systèmes de classification. Cette approche a été suivie du fait que l'Europe ne dispose d'aucun système standard de classification pour les polluants atmosphériques. Bien qu'il rentrerait dans le cadre d'un BREF d'établir un système européen convenu pour la classification des polluants de l'air, un tel système aurait beaucoup d'importance dans le développement futur de MTD pour les COGV. Il est admis qu'un tel exercice serait complexe et prendrait du temps, mais une recommandation a tout de même été faite à la DG Environnement afin que cette initiative soit prise en compte.

14.2.10 Une « valeur plus vaste » pour les procédés exemplaires ?

L'un des avantages reconnus des procédés exemplaires était qu'ils « clarifiaient » le principe de MTD pour les COGV au-delà de chaque procédé exemplaire. Bien que les procédés exemplaires choisis donnent des exemples pratiques de MTD pour les procédés de fabrication de COGV, les détails sont nécessairement très spécifiques aux procédés en question et il est peu probable qu'ils soient valables pour les autres procédés COGV. Du fait que le BREF est si long, il est également peu probable qu'un organisme de régulation remplissant une autorisation ait le temps ou l'envie de consulter des sources d'informations aussi complexes. Si cela est vrai, les révisions futures du BREF pourraient avoir à étendre le Chapitre 3 au-delà des descriptions actuelles très brèves de procédé en forme de « vignette ». Cette question doit être étudiée dans toute révision future du BREF.

14.2.11 Biotechnologie

Le Chapitre 15 sur les techniques émergentes identifie l'importance croissante de la biotechnologie dans la production de substances chimiques organiques raffinées. Actuellement, les applications biotechnologiques sont très rares dans la production de COGV et il est recommandé d'envisager la biotechnologie comme un domaine méritant davantage de recherches et de développements.

14.2.12 Seuils pour la réparation des pertes fugaces

La Section 5.3.1.3.3 a étudié les taux limites de fuite devant déclencher une opération de réparation. Elle esquisse également les différentes approches suggérées par le CEFIC et les Pays-Bas, mais peu a été dit sur les mérites relatifs des deux propositions. Il est recommandé que toute révision future du BREF examine de plus près ce sujet dans le but, si possible, d'établir une approche commune.

14.2.13 Choix du moment pour la révision du BREF

Il est difficile de donner une échelle de temps précise pour la mise à jour de ce document, mais les facteurs suivants sont considérés comme pertinents dans la décision :

- * les procédés dans le secteur des COGV sont généralement bien établis et les changements technologiques majeurs sont rares. Si cette situation persiste, rien ne justifie une révision précipitée du BREF.
- * les recommandations ci-dessus doivent être comparées avec celles faites dans d'autres BREF afin d'établir l'ordre des priorités (et les éventuels thèmes communs) pour toute la série des BREF.
- * la liste ci-dessus de recommandations est longue et des priorités devront être définies. Le CEFIC suggère que le référencement écologique (14.2.4) bénéficie d'une attention toute particulière
- * l'utilisation du BREF pour les COGV doit être contrôlée pour vérifier que le chapitre général sur les MTD donne des informations appropriées afin de définir les conditions d'autorisation MTD pour les

procédés non exemplaires. Si les informations se démontrent inappropriées à cette fin, il faudra procéder à une révision plus rapide du BREF.

15 TECHNIQUES ÉMERGENTES

Les techniques émergentes décrites dans le présent chapitre n'ont pas encore été appliquées commercialement ou hors du cadre d'opérations au niveau d'une installation pilote mais on prévoit qu'elles seront applicables aux procédés de fabrication de COGV à l'avenir. Elles s'ajoutent aux techniques émergentes ayant déjà été mentionnées pour les procédés exemplaires particuliers.

15.1 Procédés unitaires

Quelques approches possibles vers des procédés unitaires plus propres sont les suivantes :

Nitration [Sikdar & Howell, 1998 n°101]

- * trouver de meilleures méthodes pour nettoyer l'acide rejeté, par exemple en combinant la phase de séparation à une étape de concentration. On pourrait envisager des séparations par membrane si des membranes appropriées résistant à l'acide sont développées.
- * on peut réduire l'impact de la nitration sur l'environnement en remplaçant l'acide mixte par un acide moins fort. Un certain succès a été enregistré dans la fabrication d'explosifs en utilisant le pentoxyde d'azote comme agent de nitration dans un solvant organique inerte. Dans la nitration de composés hétérocycliques à cycles tendus, le pentoxyde d'azote est complètement incorporé et aucun produit dérivé ne se forme. Le pentoxyde d'azote a également été utilisé dans les réactions de nitro-désilylation dans lesquelles les dérivés sont recyclés et réutilisés.
- * orientations pour le développement de systèmes de nitration en phase solide simplifiant les problèmes de séparation et de purification
- * des catalyseurs au sulfonate de trifluorométhane d'ytterbium (III) ont été utilisés dans les nitrations aromatiques et ont donné de bons rendements avec, comme seul produit dérivé, de l'eau. Le support de nitration était constitué à 99 % d'acide nitrique dans du dichlorométhane.

Halogénéation [Sikdar & Howell, 1998 n°101]

Les réactions d'halogénéation peuvent créer des charges considérables sur l'environnement. Le développement de procédés plus propres a quatre objectifs principaux :

- * éviter d'utiliser des réactants extrêmement dangereux (comme du phosgène dans la fabrication de bisphénol A).
- * améliorer la spécificité de la réaction pour un isomère cible.
- * éviter la formation de déchets tels que le chlorure de sodium
- * inventer des procédés totalement nouveaux

La chloration aromatique peut être améliorée en développant ou améliorant :

- (a) la reconversion du HCl dérivé en chlore moléculaire pour améliorer l'efficacité du chlore. Sur des procédés à petits volumes, le procédé Kel-Chlor (modification Deacon) utilise des sels de Mn ou Cu dans un réacteur à lit fluidisé pour catalyser la réoxydation du HCl en chlore. Le coût du recyclage du chlore était estimé à 80 \$ par tonne, par rapport au 200 \$ par tonne pour le chlore vierge. DuPont a également développé un procédé à membrane électrolytique sèche pour récupérer le chlore à partir de HCl. On prévoit que les coûts d'exploitation et en capital seront de 30 à 40 % de ceux des procédés commerciaux électrochimiques et catalytiques en milieu humide.
- (b) la poursuite du développement de catalyseurs afin d'améliorer les rendements des isomères choisis, par exemple le paradichlorobenzène. Le bromure de zinc sur un support de silice mésoporeuse ou d'argile active de montmorillonite permet une bromuration rapide et sélective des composés aromatiques.

Alkylation [Sikdar & Howell, 1998 n°101]

Plusieurs approches existent pour réduire l'impact de l'alkylation catalytique acide sur l'environnement. Les essais actuels pour une alkylation plus propre visent avant tout à éviter l'usage d'acides corrosifs, à améliorer la spécificité du produit et à trouver de nouvelles chaînes de réaction.

Des développements sont en cours portant sur des acides forts supportés (remplaçant les catalyseurs acides liquides) tels que du pentafluorure d'antimoine (SbF_5) sur support de silice, de l'acide sulfonique de trifluorométhane sur support de silice et un « sel » organométallique du SbF_5 .

Oxydation [Sikdar & Howell, 1998 n°101]

Plusieurs domaines rattachés à la minimisation de la pollution dans les opérations d'oxydation sont les suivantes :

- a) mettre l'accent sur la conception technique des réacteurs. L'oxydation est presque toujours exothermique et l'élimination de la chaleur est de la plus grande importance. Les effets sur les parois sont un autre facteur affectant la pureté du produit. Un fonctionnement avec des nombres de Reynolds élevés ou des lits fluidisés peut améliorer la spécificité du produit. Des catalyseurs plus robustes sont requis pour satisfaire ces conditions.
- b) améliorer le contrôle de qualité des catalyseurs existants. L'hétérogénéité dans les lits de catalyseur peut produire des points « chauds » ou « froids », ce qui a pour résultat des spécimens sur- ou sous-oxydés, et les surfaces fragiles du catalyseur peuvent s'user par abrasion. Des fines peuvent contaminer les produits mais, plus important encore, les surfaces usées du catalyseur perdent d'efficacité.
- c) poursuivre le développement de catalyseurs respectant davantage l'environnement. Bien que ceux-ci ne seront peut-être pas aussi efficaces ou économiques au départ, les coûts globaux sur l'environnement pourront être diminués. Des chercheurs de l'université de Nagoya, au Japon, ont développé un système de catalyseur d'oxydation sans halogénure capable d'oxyder les alcools primaires et secondaires en acides et cétones avec des valeurs de roulement supérieures aux systèmes conventionnels dans l'ordre des deux points. Ce système propre de catalyseur est constitué de peroxyde d'hydrogène aqueux, un catalyseur de transfert de phase à l'hydrogénosulfate d'ammonium quaternaire lipophile et un catalyseur au tungstène. On sait que Monsanto doit construire une installation commerciale de production de phénol par la méthode en une étape d'oxydation catalytique de benzène avec de l'oxyde d'azote et un catalyseur à base de zéolithe. Le rendement dans ce nouveau procédé est de 99 %, contre 93 % avec le procédé usuel à base de cumène. Un groupe dirigé par Marko à l'université catholique de Louvain, en Belgique, a réussi à exécuter une réaction d'oxydation avec de l'air en obtenant un très haut degré de sélectivité de produit. Avec un système de catalyse, du chlorure de cuivre (I) complexé à de la phénanthroline et un composé azoïque sur support de carbonate de potassium, le groupe a pu convertir des alcools primaires en aldéhydes avec un rendement de 97 % à 70-90° C en moins de 2 heures.
- d) poursuivre le développement innovateur de procédés unitaires d'oxydation tels que l'oxydation photocatalytique. Développer des semi-conducteurs nouveaux ou améliorés pour ce procédé. Développer des sources plus efficaces et versatiles de photons : les lampes à vapeur de mercure ont des rendements quantiques médiocres dans la longueur d'onde souhaitée. Des sources plus récentes telles que les lampes au xénon pourraient être plus efficaces.

Sulfonation [Sikdar & Howell, 1998 n°101]

La sulfonation organique peut être moins polluante si l'on adopte les techniques suivantes :

- a) on pense que les générateurs d'aérosols à l'acide sulfurique contribuent au réchauffement global. Plus de soin dans la conception et le fonctionnement des sulfonateurs et de leurs systèmes d'échappement pourrait diminuer les émissions d'aérosols.
- b) l'eau de réaction est éliminée pour conserver la force de l'acide à un niveau élevé. Ce résultat pourrait être obtenu en azéotropant l'eau ou en installant un séparateur à membrane dans une configuration en « tour de pompe » pour éliminer l'eau de façon continue soit par osmose inverse, soit par pervaporation. Un tel séparateur à membrane ne peut se faire sans le développement en parallèle de membranes résistant à l'acide qui soient suffisamment rentables.
- c) développer de meilleurs systèmes de contrôle afin de minimiser l'oxydation et la carbonisation pendant la sulfonation.
- d) conduire des recherches sur des mécanismes plus propres de sulfonation visant à maximaliser le rendement sans sur-sulfonation et/ou sur-oxydation.

15.2 Biotechnologie

La biotechnologie est déjà devenue une technologie essentielle dans la fabrication de produits pharmaceutiques et, selon de nombreuses sources, elle représente une technologie d'avenir pour la production plus générale de substances chimiques organiques. Certains des problèmes de base relatif à l'usage de la biotechnologie sont les suivants [Wolf & Sorup, 2000 n°156] [UBA (Germany), 2001 n°157] :

- * la documentation de référence à ce sujet a identifié 54 substances chimiques ayant été produites selon des procédés biotechnologiques, bien qu'un bon nombre de ceux-ci n'en soient encore qu'à l'échelle du laboratoire.
- * les substances chimiques produites par des procédés biotechnologiques sont principalement des alcools, des acides organiques, des aminoacides et des vitamines
- * la biotechnologie est plus susceptible d'application dans la synthèse de substances chimiques organiques raffinées à valeur élevée (pour la simple raison que les coûts plus élevés des procédés biotechnologiques peuvent être pris en charge par les coûts plus élevés de produit).
- * il semble que les projets industriels pour la production future de substances chimiques en vrac au moyen de la biotechnologie soient très rares.
- * une comparaison portant sur la production en vrac et raffinée de 23 substances chimiques par des méthodes conventionnelles et biotechnologiques a établi que la biotechnologie présentait, généralement parlant, des avantages écologiques. Les principaux avantages de la biotechnologie étaient :
 - * les ressources biologiques renouvelables offrent souvent les matières premières requises pour le procédé
 - * les procédés utilisent, normalement, des conditions de réactions pas trop sévères.
 - * des substances moins nocives sont utilisées.
 - * les produits et produits dérivés sont biodégradables.
- * une analyse des conditions requises et des obstacles à un usage de plus grande ampleur de la biotechnologie a montré que l'état avancé des procédés chimiques actuels est l'obstacle le plus important. Les procédés chimiques existants ont l'avantage d'une fiabilité et d'une qualité démontrées. De plus, les coûts de développement du procédé chimique et l'investissement dans les installations sont, dans de nombreux cas, déjà amortis.
- * le cadre légal actuel en Allemagne ne pose pas d'obstacle a priori au développement des procédés biotechnologiques.
- * les coûts de production des substances chimiques en vrac ne sont pas établis par matières premières mais, en dépit des augmentations du pétrole brut, les méthodes biotechnologiques de production en vrac restent généralement trop chères.
- * le potentiel des procédés biotechnologiques dans le domaine des substances chimiques en vrac en Europe est principalement lié à l'utilisation des résidus organiques des autres procédés industriels pour les charges d'alimentation, par exemple, le glycérol brut à partir du traitement des huiles et graisses végétales ou animales.
- * une certaine demande existe, en matière de recherche et de développement, pour la recherche de base, l'optimisation des procédés et une mise à l'échelle des procédés biotechnologiques pour la production de substances chimiques.
- * les procédés biotechnologiques pour la production d'acétone/butanol et de 1,3-propanediol ont été identifiés comme présentant un potentiel de percée économique si le support de démarrage est trouvé.
- * il a été annoncé qu'un procédé biotechnologique pouvait produire 20 000 tonnes par an d'acrylamide grâce à l'action de cellules repos de *Rhodococcus rhodochrous* sur un substrat d'acrylonitrile. Ce résultat est obtenu dans le cadre d'un procédé par lot avec une concentration de substrat et un taux de conversion élevés (Dr Oliver Wolf, IPTS, Séville – Communication personnelle).

15.3 Développement des catalyseurs

Lors de la deuxième réunion du GTT, le CEFIC a exprimé l'opinion que les développements relatifs aux catalyseurs de réaction apporteraient à l'avenir des avantages au niveau de l'environnement. Ces développements se font généralement dans le cadre de l'optimisation du processus en cours et il est difficile de faire des affirmations générales sur les catalyseurs émergents pour tous les procédés de fabrication de COGV. Cela va de paire avec le fait que de nouveaux catalyseurs peuvent conférer un avantage économique significatif pour les sociétés, ce qui explique une certaine réticence à révéler les détails.

GLOSSAIRE DES TERMES ET ABREVIATIONS

Abréviations / Acronymes

AOX	Composé organohalogéné adsorbable
API	Institut Américain du Pétrole (American Petroleum Institute)
BBN	Brûleur bas NOx
BREF	Document de référence des MTD
BTX	Benzène, Toluène, Xylène
BULB	Brûleur ultra-bas NOx
CCE	Cogénération de chaleur et d'énergie
CE	Commission Européenne
CEFIC	Conseil Européen de l'Industrie Chimique (European Chemical Industry Council)
CFC	Chlorofluorocarbure
COT	Carbone organique total
COV	Composé organique volatil
COVNM	Composé organique volatile non-méthanique.
CVM	Chlorure de vinyle monomère
DAT	Déalkylation du toluène
DBO	Demande biologique en oxygène
DCE	Dichloréthane
DCO	Demande chimique en oxygène
DEG	Diéthylène-glycol
Dioxines	Composés PCDD/PCDF
DRF	Détection et réparation des fuites
EG	Ethylène-glycol
EGE	Evaluation globale des effluents
EOX	Halogène organique extractible
EUGR	Eaux usées et gaz résiduaux (traitement / gestion)
GTT	Groupe de travail technique
HCFC	Hydrochlorofluorocarbure
IPPC	Prévention et réduction intégrée de la pollution
ISBL	A l'intérieur des limites de l'installation
LCP	Grandes installations de combustion
LVOC	Composés organiques fabriqués en grand volume
MDI	Diisocyanate de méthylène
MEG	Monoéthylène-glycol
MTBE	Méthyl tertibutyl éther
MTD	Meilleures techniques disponibles
OE	Oxyde d'éthylène
OSBL	A l'extérieur de l'enceinte de l'installation
PCDD	Polychlorodibenzo para-dioxine
PCDF	Polychlorodibenzo furanne
PCHVA	Produit chimique à haute valeur ajoutée
Plaque signalétique	Capacité nominale officielle de l'installation
PVC	Polychlorure de vinyle
RSC	Réduction sélective catalytique
RSNC	Réduction sélective non catalytique
STEP	Station d'épurement
TDI	Diisocyanate de toluène

TEG	Triéthylène-glycol
TEQ/iTEQ	Equivalent toxique (international) des dioxines/furannes
UBA-A	Umweltbundesamt (Autriche)
UBA-D	Umweltbundesamt (Allemagne)
UE	Union Européenne
USEPA	Agence de protection de l'environnement américaine

Symboles chimiques

C	Carbone
C _x	Composé organique (où x = nombre d'atomes de carbones)
Cl ₂	Chlore
CO ₂	Dioxyde de carbone
H ₂	Hydrogène
HCl	Acide chlorhydrique
H ₂ S	Hydrogène sulfuré
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
N ₂	Azote
NO _x	Oxydes d'azote
SO _x	Oxydes de soufre
SO ₂	Dioxyde de soufre

Préfixes

n	nano 10 ⁻⁹
μ	micro 10 ⁻⁶
m	milli 10 ⁻³
c	centi 10 ⁻²
k	kilo 10 ³
M	mega 10 ⁶
G	giga 10 ⁹

Unités

°C	degrés Celsius
bar	bar (1,013 bar = 1 atm)
barg	bar gauge (bar + 1 atm)
g	gramme
h	heure
kg	kilogramme
kPa	kilo Pascal
ktpa	kilo tonne par an
kWh	kilowatt-heure (3,6 MJ)
l	litre
m	mètre
m ²	mètre carré
m ³	mètre cube
mg	milligramme
milliard	1000 millions
Mtpa	million de tonnes par an
Nm ³	m ³ normal (gaz, 273 K, 101,3 kPa)
pa	par an
Pa	Pascal
ppb	parties par milliard
ppm	parties par million
ppmv	parties par million (en volume)
s	seconde
t	tonne
tpa	tonnes par an
vol% / % v/v	Pourcentage par volume
wt% / % w/w	Pourcentage par poids

ANNEXE I : LIMITES D'ÉMISSION DE COGV DES ÉTATS MEMBRES

Les sections suivantes présentent une synthèse des limites d'émission appliquées à l'industrie des COGV dans les États membres. On trouvera certaines de ces limites dans les législations nationales et régionales tandis que d'autres font lieu d'orientations techniques pour l'établissement des conditions d'autorisation. Dans de nombreux cas, les limites dérivent de l'application des pratiques exemplaires et peuvent être considérées comme synonymes de MTD.

Notez que des critères très différents se cachent derrière les chiffres et il convient de prêter attention à des facteurs tels que les périodes de base, les conditions de référence, les techniques d'échantillonnage, de mesure et d'analyse et la méthode utilisée pour les tests de conformité. Nombre des valeurs limites d'émission sont également destinées à l'application des émissions réelles dans l'environnement, ce qui est possible au moyen des unités communes de traitement final dans lesquelles les procédés de fabrication des COGV individuels ne peuvent contribuer que dans une petite mesure.

Cette annexe contient des informations fournies par :

- A. le Royaume-Uni
- B. l'Allemagne
- C. l'Autriche
- D. les Pays-Bas
- E. la Suède

A. Le Royaume-Uni

On pourra trouver les limites d'émission du Royaume-Uni pour le secteur des COGV dans les Notes d'orientation techniques [Environment Agency (E&W), 1999 n°7] [Environment Agency (E&W), 1988 n°5]. Les notes définissent les meilleures techniques disponibles en matière de prévention et de contrôle de la pollution et les niveaux d'émission dans l'environnement réalisables avec leur usage dans les nouveaux procédés. Ces informations sont utilisées, avec les autres matériaux d'orientation et facteurs locaux spécifiques, pour permettre la définition des conditions d'octroi de permis en concomitance avec les meilleures techniques disponibles n'entraînant pas de coûts excessifs (BATNEEC) et la meilleure option écologique possible (BPEO).

ÉMISSIONS DANS L'EAU – ROYAUME-UNI [Environment Agency (E&W), 1999 n°7]	Niveaux de référence des émissions (mg/l) (1)
Teneur totale en huile hydrocarbure (méthode IR)	1 - 3
Demande biologique en oxygène (DBO) (5 jours à pression atmosphérique excédentaire et à 20 °C)	20 -30
Demande chimique en oxygène (DCO) (2 heures)	100 -150
Total azote (N)	10 -15
Solides en suspension (séché à 105 °C)	20 -30
Remarques :	
17. Comme moyennes mensuelles pondérées de débit.	
18. La directive CE 90/415/CEE donne des limites d'émissions dans l'eau résultant de la production et de l'usage de 1,2-dichloréthane, trichloréthane, perchloréthylène et trichlorobenzène.	

ÉMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES – ROYAUME-UNI	Niveaux de référence pour les émissions atmosphériques (mg/m ³) ^{(1) (2)}							
	Substances pétro- chimiques	Composés azotés	Acides et aldéhydes	Composés sulfurés	Monomères	Composés organométalliques	Sulfonation et nitration	Halogénéation
	[Environment Agency (E&W), 1999 n°7]					[Environment Agency (E&W), 1988 n°5]		
Acrylamide		5						
Acrylonitrile		5			5			
Amines (total sous forme DMA)		10			10			10
Ammoniac	15	15	15					
Benzène	5	5					5	5
Brome				10			10	10
Butadiène	5				5			
Cadmium et composés (sous forme Cd)	0,1	0,1						
Disulfure de carbone		5		5				
Monoxyde de carbone	100	100	100	100	100		100	100
Chlore			10		10		10	10
1,2-dichloréthane					5			5
Oxyde d'éthylène	5							
Formaldéhyde			5		5			5
Bromure d'hydrogène			5		5		5	5
Chlorure d'hydrogène	10	10	10	10	10		10	10
Cyanure d'hydrogène		2						
Fluorure d'hydrogène				5			5	
Iodure d'hydrogène			5	5			5	5
Sulfure d'hydrogène	5	5	5	5				
Métaux lourds (hors Hg, Cd)	1,5			10		20		
Iode							10	
Anhydride maléique			5		5			
Mercure et composés (sous forme Hg)	0,1	0,1						
Méthylmercaptan				2				
Nitrobenzène		5					5	
Sulfures organiques et mercaptans		2		2	2			
Oxydes d'azote (formation totale d'acide sous forme NO ₂)	200		200	200	200		200	200
Oxydes de soufre (sous forme SO ₂)			200	200			200	200
Matière particulaire	20	20	20	20	20	20	20	20
Phénols, crésols et xylols (sous forme phénol)			10		10			10
Triméthylamine		2						
Chlorure de vinyle					5			5
COV – Total Classe A ⁽³⁾	20	20	20	20	20	20	20	20
COV - Total Classe B (sous forme toluène) ⁽⁴⁾	80	80	80	80	80	80	80	80
1. Les conditions de références applicables à ces niveaux sont : température : 273 K (0 °C), pression : 101,3 kPa (1 atmosphère), pas de correction pour la vapeur d'eau ou l'oxygène, 2. Lorsque l'expression « sous forme » est utilisée, une correction doit être faite en utilisant le rapport des poids atomiques ou moléculaires des substances de la façon appropriée, 3. S'applique quand la masse totale dégagée de COV de classe A dépasse les 100 g/h, 4. S'applique quand la masse totale dégagée de COV de classe dépasse les 5 tonnes/an ou 2 kg/h, la valeur qui, entre les deux, est la plus basse (exprimée sous forme de toluène),								

B. L'Allemagne

B1 : Qualité de l'air [UBA (Germany), 2000 n°98]

Les Instructions techniques sur la qualité de l'air (TA Luft) sont des réglementations générales d'ordre administratif spécifiant les conditions devant être remplies par les installations requérant une licence. La TA Luft prescrit des valeurs limites pour pratiquement tous les polluants atmosphériques ainsi que des conditions structurelles et opérationnelles à remplir spécialement conçues pour diffuser les émissions. Les valeurs limites d'émission de la TA Luft représentent la pointe du progrès en matière de mesures techniques visant à réduire les émissions. Ces valeurs ont été calculées sur la base de résultats et de recherches scientifiques prenant en compte les aspects toxicologiques, biocumulatifs et épidémiologiques. Du fait que la TA Luft fut émise en 1986, les autorités locales imposent parfois des valeurs limites d'émission plus strictes. Les tableaux suivants présentent les limites pour le contrôle général des émissions et les conditions plus spécifiques pour les secteurs de la chimie organique. Il a été noté que la TA Luft est actuellement en cours d'amendement et une diminution des valeurs limites d'émission est prévue, en particulier pour les substances cancérogènes, organiques ou partiellement inorganiques.

Conditions de contrôle générales des émissions établies dans la TA Luft

Substance émise (section TA Luft)	Classe	Substances	Remarques	Seuil de débit massique (g/h)	Limite de concentration (mg/m ³)	de (2)
Total poussière (3.1.3)				<= 500 >= 500	150 50	
Particules inorganiques de poussière (3.1.4)	I	Hg, Cd, Tl	Somme des substances	>= 1	0,2	
	II	As, Co, Ni, Te, Se	Somme des substances	>= 5	1	
	III	Par exemple, Sb, Pb, Cr, CN, F, Cu, Mn, Pt, Pd, Rn, V, Sn & et substances dont on soupçonne fortement qu'elles sont cancérogènes	Somme des substances	>= 25	5	
	I+II		Somme des substances		1	
	I+III, II+III		Somme des substances		5	
Substances inorganiques vapeureuses ou gazeuses (3.1.6)	I	(par exemple, AsH ₃)	par substance	>= 10	1	
	II	(par exemple, HF, Cl ₂ , H ₂ S)	par substance	>= 50	5	
	III	(par exemple, composés de Cl tels que HCl)	par substance	>= 300	30	
	IV	(par exemple, SO ₂ + SO ₃ comme SO ₂ , NO + NO ₂ comme NO ₂)	par substance	>= 5000	500	
Substances organiques (3.1.7)	I	(par exemple, Chlorométhane)	Classification selon l'annexe E de la TA Luft	>= 100	20	
	II	(par exemple, Chlorobenzène)		>= 2000	100	
	III	(par exemple, Alkylalcools)		>= 3000	150	
Émissions vapeureuses ou gazeuses en cours de traitement et de remplissage des substances organiques (3.1.8)	Conditions requises pour la minimisation des émissions organiques diffuses par l'installation d'équipements techniques, par exemple, unités de pompage, compresseurs, joints bridés, robinets d'arrêt et stations d'échantillonnage.					
Cancérogènes (2.3)	I	Par exemple, Cd ⁽¹⁾ , As ⁽¹⁾ , amiante, benzopyrène	somme des substances	≥ 0,5	0,1	
	II	par exemple, Ni, chrome VI	somme des substances	≥ 5	1	
	III	par exemple, acrylonitrile, benzène	somme des substances	≥ 25	5	

1. Selon la décision adoptée par la conférence du gouvernement fédéral/des ministres des États fédéraux pour l'environnement les 21 et 22 novembre 1991, une valeur de concentration d'émission de 0,1 mg/m³ a été stipulée pour le Cd et ses composés, exprimés sous la forme Cd, ainsi que pour l'As et ses composés, exprimés sous la forme As.
2. Les limites de concentration sont la masse des substances émises par rapport au volume de gaz émis dans des conditions standard (0 °C, 1013 mbar) après soustraction du contenu en vapeur d'eau.
3. Si des substances organiques sont présentes dans plusieurs classes, la concentration de masse dans le gaz émis ne doit pas dépasser un total de 0,15 g/m³ avec un débit massique de 3 kg/h ou plus.

Substances organiques : Le Chapitre 3.1.7 de la TA – Luft donne des valeurs d'émission maximales pour trois classes différentes de composés organiques selon les risques associés. Les substances les plus dangereuses (Classe I) sont limitées à 20 mg/m³. Les valeurs d'émission maximales pour les classes 2 et 3 sont respectivement de 100 mg/m³ et 150 mg/m³. La répartition de substances entre les différentes classes est faite en annexe E de la TA-Luft et le tableau ci-dessous présente des exemples de substances

de chacune des classes différentes. Les substances qui ne sont pas mentionnées en annexe E doivent être incluses dans la même classe que la substance ayant l'effet le plus similaire sur l'environnement.

Exemples de limites d'émission pour substances organiques (TA – Luft, 1986)

Substances		
Classe 1	Classe 2	Classe 3
Débit massique $\geq 0,1$ kg/h	Débit massique ≥ 2 kg/h	Débit massique ≥ 3 kg/h
acétaldéhyde	acide acétique	acétone
aniline	butyraldéhyde	2-butanone
chloroforme	disulfure de carbone	dibutyléther
1,2 dichloréthane	chlorobenzène	dichlorométhane
diéthylamine	cyclohexanone	oxyde de diméthyl
éthylamine	diméthylformamide	acétate d'éthyle
formaldéhyde	éthylbenzène	éthanol
acide formique	acide propionique	N-méthyl-pyrrolidone
anhydride maléique	toluène	oléfines (hors 1,3-butadiène)
chlorure de méthyle	éthylène-glycol	paraffines (hors méthane)
phénol	xylènes	trichlorofluorométhane
trichloréthylène		
acétate de vinyle		
$\Sigma 20$ mg/m ³	$\Sigma 100$ mg/m ³	$\Sigma 150$ mg/m ³

Conditions spécifiques de contrôle d'émission de la TA6Luft pour l'industrie de chimie organique

Secteur	Conditions requises
Production de 1,2-dichloréthane (DCE) et chlorure de vinyle (VC) (3.3.4.1.g.1)	Concentration limite d'émissions : 5 mg de DCE ou de VC /m ³
Production d'acrylonitrile (AN) (3.3.4.1.g.2)	Concentration limite d'émissions : 0,2 mg AN /m ³ Les gaz évacués de la distillation ou de remplissage doivent être réduits.

Des mesures et/ou des régulations spéciales existent également pour les installations existantes de production d'anhydride maléique et d'éthylbenzène et pour les usines de CHFC. Pour la production d'hydrocarbures, les mesures spéciales pour les raffineries doivent être prises en compte [Austria UBA, 2000 n°97].

Monitoring. La TA-Luft donne des orientations quant à la mesure des émissions provenant de certaines installations. Pour les émissions de poussières, gaz ou vapeurs, la condition requise est une mesure continue lorsque certains débits massiques sont dépassés.

Débits massiques seuils pour mesure continue [Autriche UBA, 2000 n°97]	
Composant	Débit massique
Dioxyde de soufre	50 kg/h
Oxyde d'azote et dioxyde d'azote (calculés comme dioxyde d'azote)	30 kg/h
Monoxyde de carbone (si utilisé pour évaluer la complétude de la combustion)	5 kg/h
Monoxyde de carbone (dans tous les autres cas)	100 kg/h
Fluorure et ses composés gazeux (calculés comme fluorure d'hydrogène)	0,5 kg/h
Composés de chlore inorganique gazeux (calculés comme chlorure d'hydrogène)	3 kg/h
Chlore	1 kg/h
Sulfure d'hydrogène	1 kg/h
Somme des substances de classe 1 (calculée comme carbone organique total)	1 kg/h
Somme des substances de classes 1, 2 et 3 (calculée comme carbone organique total)	10 kg/h
Poussière – mesure continue	5 kg/h
Poussière – obscurcissement dû aux gaz d'échappement	2 –5 kg/h

Aucune valeur moyenne journalière des substances émises respectives ne doit dépasser les limites d'émission requises, 97 % de toutes les moyennes par demi-heure ne doivent pas dépasser les six cinquièmes des limites requises d'émission et aucune des moyennes par demi-heure ne doit excéder les limites requises d'émission de plus de deux fois.

B2 : Émissions dans l'eau

La loi fédérale sur l'eau (Wasserhaushaltsgesetz – WHG) s'applique aux eaux usées produites par divers procédés industriels. Les décharges dans l'eau sont régulées par l'ordonnance sur les eaux usées (annexes comprises) qui spécifie les conditions minimales requises au moment d'octroyer un permis pour décharger les eaux usées des catégories de source énumérées dans les Annexes dans une masse d'eau.

Ces conditions minimales requises sont contraignantes pour les autorités responsables octroyant les licences de décharge, et des conditions même plus strictes peuvent être imposées si requis par les conditions locales. Les conditions minimales requises sont basées sur le "principe d'émission" et le principe de prudence, c'est-à-dire l'application de normes d'émission strictes de type technique indépendamment des réserves de chargement des eaux réceptrices ou des effets potentiels des diverses substances déchargées. On pourra trouver les conditions générales requises de l'ordonnance sur les eaux usées dans [UBA (Germany), 2000 n°98]. De plus, des annexes spécifiques existent pour gérer l'industrie chimique et la production d'hydrocarbures.

Annexe 22 sur l'« industrie chimique »

"A. Champ d'application"

(1) Cette annexe s'applique aux eaux usées dérivant principalement de la production de substances avec des techniques chimiques, biochimiques ou physiques, y compris le prétraitement associé, le traitement intermédiaire et le post-traitement.

(2) Cette annexe ne s'applique pas aux décharges d'eaux usées de moins de 10 m³ par jour.

(3) Pour les eaux usées dérivées d'une formulation (à savoir, la fabrication de substances et préparations par mélange, dissolution ou embouteillage) déchargée sans mélange avec les eaux usées tombant dans le champ d'application de cette annexe, seule la partie B de cette annexe s'applique.

B. Conditions générales requises

Un permis pour la décharge des eaux usées dans des masses d'eau ne pourra être octroyé qu'à la condition que la charge de contaminant sur le site d'occurrence des eaux usées soit maintenue au niveau aussi bas que les mesures suivantes le permettent, après avoir étudié individuellement la situation dans chaque cas :

- application de techniques d'économie d'eau, par exemple lavage à contre-courant
- usage et recirculation multiple, par exemple avec des procédures de lavage et de purification
- refroidissement indirect, par ex. pour refroidir les phases gazeuses au lieu d'utiliser des condensateurs ou refroidisseurs à jet
- application de techniques sans eaux usées pour créer des vides et pour la purification des déchets aériens
- retenue ou récupération des substances par la préparation d'une liqueur-mère et au moyen de techniques optimisées
- utilisation de matériaux bruts faiblement polluants et auxiliaires

Une preuve de conformité avec les conditions générales requises doit être présentée sous la forme d'un registre des eaux usées.

C. Conditions requises pour les eaux usées au point de décharge

(1) Les conditions requises suivantes s'appliquent aux eaux usées au point de décharge dans la masse d'eau :

1. Demande chimique en oxygène (DCO)

Pour les flux d'eaux usées dont la concentration DCO sur le site d'occurrence des eaux usées, est de :

- a) plus de 50000 mg/l, une concentration de DCO de 2500 mg/l est appliquée
- b) plus de 750 mg/l, une concentration de DCO équivalant à 90 % de réduction de DCO est appliquée
- a) 750 mg/l ou moins, une concentration de DCO de 75 mg/l est appliquée
- d) moins de 75 mg/l, la concentration réelle de DCO sur le site d'occurrence est appliquée.

Les conditions requises seront également considérées comme ayant été remplies si une concentration DCO de 75 mg/l dans un échantillon aléatoire qualifié ou un échantillon composite sur 2 heures est respectée, conformément à la partie B.

2. Total azote comme la somme entre azote ammoniacal et azote de nitrite et de nitrate (Ntot) : 50 mg/l dans échantillon aléatoire qualifié ou échantillon composite sur 2 heures. Une concentration plus élevée

allant jusqu'à 75 mg/l peut être spécifiée dans la licence pour décharge d'eau, à condition qu'une réduction de 75 % de la charge en azote soit respectée. La valeur établie sera également considérée comme respectée si le niveau défini comme « total d'azote lié (TNb) » est respecté.

3. Total de phosphore : 2 mg/l dans échantillon aléatoire qualifié ou échantillon composite sur 2 heures. La valeur établie sera également considérée comme respectée si le niveau défini comme « composés phosphorés comme total phosphore » est respecté.

4. Toxicité	Toxicité pour les poissons	T_F	=	2
	Toxicité pour les daphnies	T_D	=	8
	Toxicité pour les algues	T_A	=	16
	Test des bactéries luminescentes	T_L	=	32
	Potentiel mutagène (test umu)	T_M	=	1.5

Les conditions se basent sur un échantillonnage aléatoire qualifié ou composite sur 2 heures.

(2) Si des mesures intégrées aux processus sont appliquées afin de réduire la charge en DCO par accord avec les autorités de gestion des eaux, alors la charge définitive avant implémentation servira de base.

(3) Pour la demande chimique en oxygène (DCO), la charge totale en 0,5 ou 2 heures sera limitée dans la licence de décharge d'eau. La charge totale est la somme des charges individuelles résultant des débits individuels d'eaux usées. La charge totale ne devant pas être dépassée se réfère à la concentration dans l'échantillon aléatoire qualifié ou l'échantillon composite sur 2 heures et le débit volumétrique des eaux usées en 0,5 ou 2 heures correspondant à l'échantillon.

D. Conditions requises pour les eaux usées avant mélange

(1) Les conditions suivantes s'appliquent aux eaux usées avant mélange avec les autres eaux usées :

Composés organohalogénés adsorbables (AOX)	
a) Eaux usées résultant de la fabrication d'épichlorhydrine, d'oxyde de propylène et d'oxyde de butylène	3 mg/l
b) Eaux usées de la production en deux étapes d'acétaldéhyde	80 g/t
c) Eaux usées de la production en une étape d'acétaldéhyde	30 g/t
d) Eaux usées de la production de colorants organiques pertinents aux AOX et produits intermédiaires aromatiques, lorsque ces substances sont prédominantes dans la fabrication de colorants organiques	8 mg/l
e) Eaux usées de la production d'ingrédients pharmaceutiques actifs pertinents aux AOX	8 mg/l
f) Eaux usées de la production d'hydrocarbures chlorés C1 par chloration de méthane et estérification du méthanol et de tétrachlorure de carbone et perchloréthane par perchloration	10 g/t
g) Eaux usées de la production de 1,2-dichloréthane (DCE), y compris traitement ultérieur en chlorure de vinyle (VC) (remarque : le niveau de charge se réfère à la capacité de production pour le DCE purifié. La capacité doit être spécifiée par rapport à la portion de DCE non craquée dans l'unité VC liée à l'unité de production de DCE et ramenée dans le cycle de production dans l'installation de purification du DCE)	2 g/t
h) Eaux usées de la production de chlorure de polyvinyle (PVC)	5 g/t
i) Débits d'eaux usées avec une concentration en AOX de plus de 0,1 mg/l et de moins de 1 mg/l sans les mesures visées	10,3 mg/l
j) Débits d'eaux usées de la production, du traitement ultérieur et de l'application de substances qui ne font l'objet d'aucune régulation distincte ailleurs et lorsque une concentration de plus de 1 mg/l est dépassée, ou de moins de 1 mg/l via les mesures visées	1 mg/l ou 20 g/t
Le niveau de charge se réfère à la capacité des produits cibles organiques. Il ne s'applique pas à l'application de substances.	

Autres substances		
	Échantillon aléatoire qualifié ou composite de 2 heures (mg/l)	
	I	II
<i>Mercure</i>	0,05	0,001
<i>Cadmium</i>	0,2	0,005
<i>Cuivre</i>	0,5	0,1
<i>Nickel</i>	0,5	0,05
<i>Plomb</i>	0,5	0,05
<i>Total chrome</i>	0,5	0,05
<i>Zinc</i>	2	0,2
<i>Étain</i>	2	0,2

Les conditions de la colonne I s'appliquent aux débits d'eaux usées de la production, du traitement ultérieur ou de l'application de ces substances. Les conditions de la colonne II se réfèrent aux débits des eaux usées ne résultant pas de la production, du traitement ultérieur ou de l'application de ces substances, mais qui sont néanmoins contaminées par ces substances en dessous des niveaux de concentration de la colonne I.

(2) Sous réserve de conformité avec les conditions relatives aux AOX et aux conditions générales de la partie B, les conditions de l'annexe 48, partie 10, sont également considérées comme devant être remplies.

(3) Les conditions relatives aux AOX ne s'appliquent pas aux substances iodo-organiques dans les eaux usées de la production et de l'embouteillage de milieux de contraste pour rayons X.

(4) Pour les composés organohalogénés adsorbables (AOX) et les substances limitées dans le paragraphe (1), point 2, la charge totale par paramètre en 0,5 ou 2 heures sera limitée dans la licence de décharge d'eau. La charge totale respective est obtenue à partir de la somme des charges individuelles résultant des débits distincts d'eaux usées. La charge totale ne devant pas être dépassée se réfère à la concentration dans l'échantillon aléatoire qualifié ou l'échantillon composite sur 2 heures et le débit volumétrique des eaux usées en 0,5 ou 2 heures correspondant à l'échantillon.

(5) Un débit d'eaux usées ne peut être mélangé avec d'autres eaux usées que sous réserve de la présentation de preuves que la charge de carbone organique total (COT) dans ce débit d'eaux usées certifié pour le site d'occurrence est réduite de 80 % globalement. Cette condition ne s'applique pas là où la charge totale résiduelle en COT déchargée du débit d'eaux usées respectif dans les masses d'eau n'excède pas 20 kilogrammes par jour ou 300 kilogrammes par an ou 1 kilogramme par tonne de capacité de production du produit cible organique. Pour prouver la réduction de charge dans le cas d'installations de traitement des eaux usées physico-chimiques, le niveau d'élimination de COT de ces installations servira de base, tandis que dans le cas d'installations de traitement biologique des eaux usées, le résultat d'une étude dans le cadre du point 407 de l'annexe à l'article 4 servira de base.

E. Conditions requises pour les eaux usées sur le site d'occurrence

(1) Pour le chrome VI, une concentration de 0,1 mg/l dans l'échantillon aléatoire sera respectée.

(2) Pour les halogènes volatiles organiquement liés, une concentration de 10 mg/l dans l'échantillon aléatoire sera respectée. Cette condition requise sera considérée comme ayant été remplie, à condition qu'elle soit réalisée avant l'entrée dans un système d'égouts sans risque antérieur de pertes par fuite et sans que les eaux usées n'aient été diluées.

F. Conditions requises pour les décharges existantes

(1) Pour les décharges d'eaux usées existantes en provenance d'installations qui fonctionnaient légalement avant le 1^{er} janvier 1999 ou dont la construction a légalement commencé à cette date, les dispositions des parties A, B, C et D s'appliqueront également dans la mesure où aucune condition contraire n'est spécifiée dans les paragraphes (2) à (5).

(2) Nonobstant la partie B, une preuve de conformité avec les conditions générales dans le registre des eaux usées ne doit être fournie que pour 90 % des charges totales de paramètre dans chaque cas. L'utilisation de techniques sans eaux usées pour créer un vide et pour la purification des déchets aériens ne doit être testée que pour les paramètres spécifiés dans les parties D et E. Des tests supplémentaires par rapport aux autres paramètres sont superflus.

(3) Les conditions requises de la partie C relative à la DCO ne s'appliqueront pas aux eaux usées résultant de la fabrication de polyacrylonitrile.

(4) Nonobstant la partie D, les conditions suivantes relatives aux AOX s'appliqueront aux débits suivants d'eaux usées avant mélange avec d'autres eaux usées :

- * eaux usées de la production de DCE, y compris le traitement ultérieur en VC : 5 g/t (capacité de production de DCE purifié).
- * Eaux usées de la production de PVC : 1 mg/l ou 20 g/t

(5) Les conditions concernant le potentiel mutagène (test umu) conformément à la partie C, point (1), et le COT conformément à la partie D, point (5), ne s'appliqueront pas."

Annexe 36 relative à la « Production d'hydrocarbure »

« A. Champ d'application »

(1) Cette annexe s'appliquera aux eaux usées dont la charge en contaminant a son origine principale dans les zones suivantes de la production d'hydrocarbure :

La production de certains hydrocarbures, principalement d'hydrocarbures oléfiniques avec de 2 à 4 atomes de carbone, ainsi que du benzène, du toluène et du xylène issus de produits d'huile minérale par craquage à la vapeur (vapocraquage). La production d'hydrocarbures purs ou de certains mélanges d'hydrocarbures à partir de produits d'huile minérale en utilisant les méthodes de séparation physique.

La conversion d'hydrocarbures en autres hydrocarbures en utilisant les techniques chimiques d'hydratation, de déshydratation, d'alcoylation, de désalcoylation, d'hydrodésalcoylation, d'isomérisation ou de dismutation.

Cela inclura également toutes les eaux de précipitation entrant en contact avec les hydrocarbures dans la zone de procédé de l'installation de production.

(2) Cette annexe ne s'appliquera pas aux eaux usées de la production de paraffines pures à partir de gatsch, du raffinage du pétrole, des systèmes indirects de refroidissement ou des équipements de traitement des eaux usées.

B. Conditions générales requises

Aucune condition en sus et au-delà de l'article 3 n'est imposée.

C. Conditions requises pour les eaux usées au point de décharge

(1) Les conditions requises suivantes s'appliquent aux eaux usées au point de décharge dans la masse d'eau :

	Échantillon aléatoire qualifié ou composite de 2 heures (mg/l)
Demande chimique en oxygène (DCO)	120
Demande biologique en oxygène (DBO) sur 5 jours	25
Total azote (comme la somme entre azote ammoniacal et azote de nitrite et de nitrate, N_{tot})	25
Total de phosphore	1,5
Total d'hydrocarbures	2

(2) Pour la DCO, une concentration jusqu'à 190 mg/l dans l'échantillon aléatoire qualifié ou l'échantillon composite sur 2 heures peut être admise, à condition que la charge en DCO soit réduite d'au moins 80 % dans une station centrale de traitement des eaux usées. La réduction de la charge en DCO se réfère au rapport entre la charge en DCO dans les effluents du séparateur huile-eau à gravité et celle des effluents provenant de la station de traitement biologique des eaux usées sur une période représentative de temps ne dépassant pas les 24 heures.

(3) Pour le total d'azote, une concentration plus élevée est admissible, à condition que la charge d'azote soit réduite d'au moins 75 % dans une station centrale de traitement des eaux usées. La réduction de la charge d'azote se réfère au rapport entre la charge d'azote dans les effluents du séparateur huile-eau à gravité et celle des effluents provenant de la station de traitement biologique des eaux usées sur une

période représentative de temps ne dépassant pas les 24 heures. Le total d'azote lié (TNb) servira de base pour le calcul des charges.

D. Conditions requises pour les eaux usées avant mélange

Les conditions suivantes s'appliquent aux eaux usées avant mélange avec les autres eaux usées :

	Échantillon aléatoire qualifié ou composite de 2 heures (mg/l)	Échantillon aléatoire (mg/l)
Composés organohalogénés adsorbables (AOX)	-	0,1
Indice de phénol après distillation et extraction de colorant	0,15	-
Benzène et dérivés	0,05	-
Soufre emprisonné dans les sulfures et soufre de mercaptan	0,6	-

Si la production d'hydrocarbure inclut également la fabrication d'éthylbenzène et de cumène, un niveau d'AOX de 0,15 mg/l s'appliquera.

E. Conditions requises pour les eaux usées sur le site d'occurrence

Les eaux usées de la production d'éthylbenzène et de cumène ne doivent pas dépasser un niveau de 1 mg/l pour les composés organohalogénés adsorbables (AOX) dans l'échantillon aléatoire. »

C. L'Autriche

C1 : Émissions atmosphériques [Austria UBA, 2000 n°97]

L'Autriche n'a aucune loi spéciale sur les normes d'émissions atmosphériques pour l'industrie chimique. La « Gewerbeordnung (BGBl. 194/1994) » régit de manière générale l'octroi de licence aux installations chimiques et demande à celle-ci d'adopter des techniques de pointe dans leurs performances. Les normes en matière d'émissions atmosphériques provenant des usines chimiques sont, habituellement, basées sur les « Instructions techniques sur la qualité de l'air » (TA-Luft). Les ordonnances distinctes sur les installations de combustion et les chaudières à vapeur sont présentées ci-dessous. Lorsque aucune réglementation autrichienne n'existe, la TA-Luft allemande sert d'orientation pour l'octroi ou la délivrance de permis.

1. Feuerungsanlagenverordnung (Ordonnance relative aux installations de combustion) (BGBl. II 1997/331)

Cette ordonnance régit les émissions des installations de combustion avec une production thermique nominale de 50 kW ou plus. Elle ne régit pas les chaudières à vapeur, ni même les chaudières de récupération, la post-combustion des gaz d'échappement, les turbines à gaz, les moteurs de combustion et les installations utilisant des déchets en guise de carburant. Différentes normes d'émissions sont présentées pour le type de carburant et la production thermique de l'unité.

1.1 Installation fonctionnant au charbon et au coke :

Normes d'émission pour les fours à charbon ou à coke							
Polluant		Capacité (MW)					
		≤ 0,35	> 0,35 - 1	> 1 - 2	> 2 - 10	> 10 - 50	> 50
Poussières	mg/m ³	150	150	150	50	50	50
SO ₂	mg/m ³	-	-	-	-	400	200
CO	mg/m ³	1 000	1 000	150	150	150	150
NOx	mg/m ³	-	400	400	400	350	100

La capacité est définie comme la moyenne des quantités horaires ajoutées de chaleur fonction de la valeur calorifique du combustible. Les normes d'émissions sont basées sur un gaz d'échappement sec à 0 °C, pression de 1 013 kPa et teneur en oxygène de 6 %.

1.2 Installations au mazout :

La teneur en soufre de quatre types différents de mazouts de chauffage est établie dans la Verordnung über den Schwefelgehalt von Heizölen (BGBl. 1989/94 i.d.F. BGBl. 1994/545).

Type de mazout de chauffage	Teneur maximale en soufre
Mazout extra light	0,10 % masse
Mazout light	0,20 % masse
Mazout medium	0,60 % masse
Combustible lourd	1,00 % masse

Pour les installations de combustion les plus petites, des restrictions existent quant à la qualité des mazouts de chauffage à brûler. Les mazouts avec une teneur élevée en soufre peuvent être utilisés dans une installation avec une puissance nominale plus faible si les niveaux d'émission de SO₂ sont garantis par d'autres mesures.

Capacité	Mazout autorisé
< 0,07 MW	Extra light
> 0,07 – 5 MW	Extra light / light
5 – 10 MW	Extra light / light / medium
> 10 MW	Tous types de mazouts

Selon la BGBl. II 1997/331, certaines normes d'émission changent pour différents types de mazouts. Les normes d'émission pour le fioul liquide sont toutes basées sur un gaz d'échappement sec à 0 °C, avec une pression de 1 013 kPa et une teneur en oxygène de 3 % dans le gaz d'échappement.

Normes d'émission de poussière (en mg/m³) pour l'utilisation de mazouts de chauffage comme carburant

Carburant	Capacité (MW)		
	> 2 – 30 MW	> 30 – 50 MW	> 50 MW
Mazout extra light	30	30	30
Mazout light	50	35	35
Mazout medium	60	50	35
Combustible lourd	60	50	35

Normes d'émission de SO₂ (en mg/m³) pour l'utilisation de mazouts de chauffage comme carburant

Polluant	Capacité (MW)	
	> 50 – 300 MW	> 300 MW
SO ₂	350	200

Normes d'émission de CO (en mg/m³) pour l'utilisation de mazouts de chauffage comme carburant

Polluant	Capacité (MW)	
	≤ 1 MW	> 1 MW
CO	100	80

Normes d'émission de NOx (en mg/m³) pour l'utilisation de mazouts de chauffage comme carburant

Carburant	Capacité (MW)			
	≤ 3 MW	> 3 – 10 MW	> 10 – 50 MW	> 50 MW
Mazout extra light	150	150	150	100
Mazout light	450	400	350	100
Mazout medium	450	450	350	100
Combustible lourd	450	450	350	100

1.3 Installations au gaz :

Pour les installations utilisant des carburants gazeux (gaz naturel ou gaz de pétrole liquéfié), des normes d'émission ne sont prévues que pour les NOx et le CO.

Normes d'émission pour carburants gazeux

Polluant	Carburant	Capacité (MW)	
		≤ 3 MW	> 3 MW
CO (mg/m ³)	Gaz naturel	80	80
	Gaz de pétrole liquéfié	80	80
NOx (mg/m ³)	Gaz naturel	120	100
	Gaz de pétrole liquéfié	160	130

Les normes d'émissions sont basées sur un gaz d'échappement sec à 0 °C, pression de 1 013 kPa et teneur en oxygène de 3 %. Pour les lieux de combustion prévoyant des processus à haute température, des émissions de NOx plus élevées sont admises. Avec du gaz naturel, un maximum de 200 mg/m³ de NOx est autorisé ; avec du gaz de pétrole liquéfié, un maximum de 260 mg/m³ est autorisé.

Les conditions requises pour des mesures continues de différents polluants dépendent du type de combustible et de la capacité de l'installation.

Seuil au-dessus desquels une mesure continue est requise				
Carburant	Poussières	CO	SO ₂	NO _x
Solide	> 10 MW	> 10 MW	> 30 MW	> 30 MW
Liquide	> 10 MW	> 10 MW	> 50 MW	> 30 MW
Gazeux	-	> 10 MW	-	> 30 MW

2. Luftreinhaltegesetz et Luftreinhalteverordnung für Kesselanlage (Loi relative à la propreté de l'air et Ordonnance relative à la propreté des l'air pour chaudières à vapeur) (LRG-K et LRV-K)

Des limites existent pour les émissions de poussière, de SO₂, de CO et de NO_x à partir de chaudières à vapeur et de chaudières de récupération

Normes d'émission de poussière (en mg/m³)				
Carburant	Capacité (MW)			
	< 2 MW	2 – 30 MW	30 – 50 MW	> 50 MW
Carburants solides	150	50		
Carburants gazeux	-	5	5	5
Mazout extra light	-	30	30	30
Mazout light	-	50	35	35
Mazout medium	-	60	50	35
Combustible lourd	-	60	50	35

Normes d'émission de SO ₂ (en mg/m³)			
Carburant	Capacité (MW)		
	10 – 50 MW	50 – 300 MW	> 300 MW
Houille brune	400	400	400
Autres carburants solides	400	200	200
Combustibles liquides	1700	350	200

Normes d'émission de CO (en mg/m³)		
Carburant	Capacité	
	≤ 1MW	> 1MW
Carburants solides	1000	150
Combustibles liquides	100	80
Gaz de pétrole liquéfié	100	
Gaz naturel	80	

Normes d'émission de NOx (en mg/m³)				
Carburant	Capacité			
	0,35 – 3 MW	3 – 10 MW	10 – 50 MW	> 50 MW
Carburants solides	400		350	200
Carburants gazeux	125	100		
Mazout extra light	150			
Mazout light	450	400	350	100
Mazout medium	450		350	100
Combustible lourd	450		350	100

Les normes d'émission pour les carburants solides sont basées sur un taux de 6 % d'oxygène dans les gaz d'échappement. Pour les combustibles liquides et gazeux, elles sont basées sur un taux de 3 % d'oxygène. Toutes les valeurs relatives aux émissions sont basées sur un gaz d'échappement sec à 0 °C et une pression de 1 013 mbar.

C2 : Émissions dans l'eau [Austria UBA, 2000 n°97]

En sus de l'ordonnance générale sur les décharges d'eaux usées (« Allgemeine Abwasseremissionsverordnung » BGBl. 1996/186, des ordonnances spécifiques ont été promulguées pour les usines produisant des COGV. Les limites d'émission dans ce domaine sont les suivantes :

Normes d'émission pour la production d'hydrocarbures (BGBl. II 1999/7)		
Paramètres généraux	Décharge dans les eaux courantes	Décharge dans le réseau public d'égouts
Température	30 °C	40 °C
Toxicité pour les algues G _A	8	pas de dégradation de la station d'épuration publique des eaux usées
Toxicité pour les bactéries G _L	4	
Toxicité pour les daphnies G _D	4	
Toxicité pour les poissons G _F	2	
Matières filtrables	30 mg/l	150 mg/l
Valeur de pH	6,5 – 8,5	6,5 – 10
Paramètres inorganiques		
Aluminium (calculé comme Al)	2 mg/l	limité par norme pour substances filtrables
Plomb (calculé comme Pb)	0,5 mg/l	0,5 mg/l
Fer (calculé comme Fe)	3,0 mg/l	limité par norme pour substances filtrables
Cuivre (calculé comme Cu)	0,5 mg/l	0,5 mg/l
Nickel (calculé comme Ni)	0,5 mg/l	0,5 mg/l
Mercuré (calculé comme Hg)	0,01 mg/l	0,01 mg/l
Zinc (calculé comme Zn)	1 mg/l	1 mg/l
Étain (calculé comme Sn)	1 mg/l	1 mg/l
Ammonium (calculé comme N)	5 mg/l	
Chlorure (calculé comme Cl)	limité par normes de toxicité	
Cyanure (facilement émis & calculé comme CN)	0,1 mg/l	0,5 mg/l
Fluorure (calculé comme F)	30 mg/l	30 mg/l
Total azote lié (y compris azote ammoniacal et azote de nitrite et de nitrate)	40 mg/l	-
Total phosphore (calculé comme P)	2 mg/l	-
Sulfate (calculé comme SO ₄)	-	200 mg/l
Sulfure (facilement émis & calculé comme S)	0,5 mg/l	1 mg/l
Paramètres organiques		
Carbone organique total (calculé comme C)	25 mg/l	-
DCO (calculé comme O ₂)	75 mg/l	-
DBO ₅ (calculé comme O ₂)	20 mg/l	-
AOX (calculé comme Cl)	0,5 mg/l	0,5 mg/l
Somme des hydrocarbures	5 mg/l	20 mg/l
POX (calculé comme Cl)	0,1 mg/l	0,1 mg/l
Indice de phénol (calculé comme phénol)	0,2 mg/l	20 mg/l
Somme des agents de surface anioniques et non ioniques	2 mg/l	pas de dégradation de la station d'épuration publique des eaux usées
Somme des aromatiques volatiles (BTXE)	0,1 mg/l	1 mg/l

Limites d'émission pour la production de plusieurs substances organiques (BGBl. II 1999/7)		
Substance	Norme d'émission	
	mg/l	capacité de production installée en g/tonne
Éthylbenzène, cumène	1,0	20
Acétaldéhyde, acétate de vinyle	1,0	30
Chlorure de vinyle	1,0	2
Trichlorophénols (TCP, tous isomères)	1,0	20
Trichlorobenzènes (TCB, tous isomères)	0,2	2
Tétrachlorure de carbone	1,5	3
Hexachlorobutadiène (HCBD)	1,5	2
1,2-dichloréthane (DCE)	1,0	2
Trichloréthylène (TRI)	1,0	3
Perchloréthylène (PER)	1,0	3
Solvants organohalogénés, sauf : 1, 2, 4, trichlorobenzène et items 6 – 11	1,0	10

La conformité aux limites d'émission est reconnue lorsque quatre sur cinq des valeurs mesurées successives sont inférieures à la limite d'émission et si tout dépassement ne dépasse pas la limite d'émission de plus de 50 %. La plupart des paramètres doivent être calculés avec des échantillons de moyenne journalière homogène et proportionnelle. Les paramètres de température, de filtrage de matière, de valeur de pH, de cyanure, sulfure et POX, et la somme des aromatiques volatiles (BTXE) doivent être calculés sur la base d'échantillons aléatoires.

Des ordonnances spécifiques existent également pour les émissions d'eaux usées résultant de la production d'acétylène, de mélanine / urée.

Normes d'émission pour la production d'acétylène à partir de carbure de calcium (BGBl. 1996/670)		
Paramètres généraux	Décharge dans les eaux courantes	Décharge dans le réseau public d'égouts
Température	35 °C	40 °C
Toxicité pour les bactéries G_L	4	Pas de dégradation de la station d'épuration publique des eaux usées
Toxicité pour les poissons G_F	2	
Filtrage des matières	50 mg/l	
Valeur de pH	6,5 – 9	6,5 – 10
Paramètres inorganiques		
Fer (calculé comme Fe)	2 mg/l	Limité par norme pour substances filtrables
Ammonium (calculé comme N)	10 mg/l	-
Cyanure (facilement émis & calculé comme CN)	0,1 mg/l	0,1 mg/l
Total phosphore (calculé comme P)	1 mg/l	-
Sulfate (calculé comme SO_4)	-	200 mg/l
Sulfure (calculé comme S)	0,1 mg/l	1 mg/l
Sulfure (calculé comme SO_3)	1 mg/l	10 mg/l
Paramètres organiques		
DCO (calculé comme O_2)	50 mg/l	-
Somme des hydrocarbures	10 mg/l	20 mg/l
Indice de phénol (calculé comme phénol)	0,1 mg/l	10 mg/l

Normes d'émission pour eaux usées résultant de la production d'urée et de mélanine (BGBl. 1996/669)

Paramètres généraux	Décharge dans les eaux courantes	Décharge dans le réseau public d'égouts
Température	30 °C	35 °C
Toxicité pour les poissons G _F	4	pas de dégradation de la station d'épuration publique des eaux usées
Filtrage des matières	30 mg/l	150 mg/l
Valeur de pH	6,5 – 8,5	6,5 – 9,5
Paramètres inorganiques		
Ammonium (calculé comme N)	0,5 kg/t	0,5 kg/t
Nitrate (calculé comme N)	0,5 kg/t	0,5 kg/t
Nitrite (calculé comme N)	0,02 kg/t	0,02 kg/t
Paramètres organiques		
DCO (calculé comme O ₂)	0,5 kg/t	-

C3 : Déchets [Austria UBA, 2000 n°97]

Deux ordonnances autrichiennes ont été édictées pour transposer la directive 94/67/CE relative à la combustion des déchets dangereux. Toutes les limites d'émission sont basées sur du gaz d'échappement sec et une teneur en oxygène de 11 %.

Limites d'émission pour la co-incinération de déchets dangereux dans des installations de combustion		
Composant	Valeur moy. par 1/2 h.	Valeur moyenne journalière
Émissions de poussières	10 mg/m³	10 mg/m³
Substances organiques sous forme de gaz ou vapeurs (calculées comme carbone organique fixe total)	10 mg/m³	10 mg/m³
Chlorure d'hydrogène	10 mg/m³	10 mg/m³
Fluorure d'hydrogène	0,7 mg/m³	0,5 mg/m³
Dioxyde de soufre (calculé comme SO ₂)	50 mg/m³	50 mg/m³
Oxydes d'azote (NO + NO ₂)(calculé comme NO ₂)	400 mg/m³	200 mg/m³
V _{waste gas} ≥ 5 000 m³/h	300 mg/m³	200 mg/m³
V _{waste gas} ≥ 10 000 m³/h nouvelles installations	100 mg/m³	70 mg/m³
V _{waste gas} ≥ 10 000 m³/h installations existantes	150 mg/m³	150 mg/m³
Monoxyde de carbone	100 mg/m³	50 mg/m³
Ammoniac	10 mg/m³	5 mg/m³
Cadmium & thallium et leurs composés (calculés comme Cd et Tl)	0,05 mg/m³ (1)	
Mercure et ses composés (calculés comme Hg)	0,05 mg/m³ (1)	
Somme de : antimoine, arsenic, plomb, chrome, cobalt, cuivre, manganèse, nickel, vanadium, étain et leurs composés (calculés comme Σ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn)	0,5 mg/m³ (1)	
PCDD/PCDF (en 2,3,7,8 TCDD équivalent toxique)	0,1 ng/m³ (2)	
1. Période de base entre 0,5 et 8 heures		
2. Période de base entre 6 et 8 heures		

D. Les Pays-Bas

Politique, législation et régulations des Pays-Bas en matière d'environnement [Leendertsee, 2001 n°158]

D1. Politique

La politique néerlandaise en matière d'environnement est établie dans le Plan de politique national en matière d'environnement (PPNE) et dans le Rapport sur la gestion des eaux (RGE) qui sont régulièrement actualisés. Le PPNE et le RGE fixent les objectifs écologiques pour le moyen terme et le long terme et définissent la politique à adopter pour réaliser ces objectifs.

D2. Cadre légal

Les Pays-Bas ont deux lois-cadres sur l'environnement, l'une étant la « Loi relative à la gestion de l'environnement » et l'autre la « Loi relative à la pollution de l'eau ». Ces deux lois prises ensemble donnent un cadre pour l'octroi de licence en matière d'environnement et permettent de définir les conditions relatives. Elles sont conformes aux conditions requises par la directive IPPC et des procédures intégrées d'octroi de permis sont garanties par une procédure coordonnée de délivrance de licences par les autorités compétentes. Les deux lois-cadres régissent plusieurs décrets et régulations qui fournissent les conditions requises à satisfaire par les activités potentiellement polluantes.

D3. Lois relatives à la sécurité

La sécurité est une question très importante pour l'industrie des COGV. La principale loi en matière de sécurité est la directive Seveso II. La directive conciliaire 96/82/CE du 9 décembre 1996 sur le contrôle des risques majeurs d'accidents impliquant des substances dangereuses (directive Seveso II) vise à la prévention d'accidents majeurs mettant en cause des substances dangereuses et la limite de leurs conséquences pour l'homme et l'environnement afin d'assurer des niveaux de protection élevés sur toute la Communauté d'une manière cohérente et efficace.

Aux Pays-Bas, cette directive est mise en oeuvre principalement à travers la « Besluit risico's zware ongevallen 1999 » (abb., Brzo 1999) du 27 mai 1999. La directive Seveso II contraint les opérateurs d'établissements fixes dangereux de fournir aux autorités compétentes des informations sur les questions de sécurité interne et externe. Des arguments tels que les systèmes de gestion de la sécurité des processus, la planification de l'exploitation des terrains, les études d'évaluation de la sécurité (Rapport sur la sécurité), les effets de domino et la planification en cas de désastre sont des informations importantes qu'il est demandé de présenter. De plus, les autorités compétentes ont pour obligation d'examiner et de gérer les rapports sur la sécurité et d'inspecter physiquement les installations dangereuses.

Le rapport sur les Informations à fournir BRZO 1999 (CPR 20) est conçu de manière à expliquer les règles établies au terme de la BRZO 1999 et dans les règlements détaillés et indique la manière dont les divers aspects doivent être mis en oeuvre. Le CPR 20 a été rédigé afin d'aider les sociétés à remplir les conditions requises en vertu de la BRZO 1999. Il est destiné tant aux sociétés qu'aux organismes publics impliqués. Il convient de noter que lesdits organismes peuvent, outre le CPR 20, consulter une directive administrative Seveso II (HUBO). HUBO traite spécifiquement de l'approche à suivre par les organismes publics.

La BRZO 1999 repose sur plusieurs lois. Sur la base du principe de contact unique, les informations relatives aux pratiques professionnels sûres (rapport sur la sécurité du travail ou « AVR » en néerlandais), les risques de sécurité externe et pour l'environnement (rapport de sécurité externe ou « EVR » en néerlandais), et/ou la disposition relative aux brigades d'entreprise de lutte contre les incendies (rapport sur les brigades du feu des sociétés) ont été intégrées en une obligation unique de production de rapports et la présentation des informations requises a donc lieu à travers ce seul point de contact.

D4. Décrets et réglementations

Réglementations en matière d'émission au Pays-Bas (ReP)

Les réglementations en matière d'émissions aux Pays-Bas s'appliquent aux émissions atmosphériques et donnent des orientations quant aux conditions contenues à ce sujet dans les licences écologiques. La ReP suit le même principe de base que la TA-Luft allemande, à part le fait que la classification de certaines substances a été ajustée à la lumière des découvertes récentes en matière de toxicologie. De plus, les normes d'émission pour certaines classes de substances ont été également ajustées en ligne avec les

connaissances actuelles sur les meilleures techniques disponibles. Par ailleurs, depuis sa publication en 1992, les normes générales sur les émissions n'ont pas été révisées.

Dans la ReP, des normes sont stipulées relativement aux concentrations pour différentes substances : ces normes constituent des limites supérieures pour différents points sources distincts, selon le débit massique. Les « règlements spéciaux » comprennent des mesures afin de limiter les émissions résultant de décharges auxiliaires ou de provenant de sources diffuses. De plus, dans ces mêmes « règlements spéciaux », des règles sont stipulées qui s'écartent des « normes générales d'émission » pour certains secteurs industriels ou installations spécifiques. La classification de la ReP est présentée en exemple dans l'Annexe de la page 397 de ce BREF. Les normes d'émission dans la ReP ne sont pas légalement contraignantes et la ReP ne remplace pas les conventions exécutoires en place. Ceci dit, si les autorités responsables de l'octroi de licences souhaitent s'écarter de la ReP, elles doivent le justifier de façon explicite dans le préambule de la licence.

Pour l'industrie des COGV, seul un « Règlement spécial » est stipulé : « ReP 3.5/29.3a Production d'acrylonitrile » Si aucune disposition spéciale n'est explicitement stipulée dans un règlement spécial, les règles générales de la ReP s'appliquent.

Décret relatif aux émissions pour les installations de combustion (BEES)

Le décret néerlandais relatif aux émissions des installations de combustion (BEES) est un décret légalement contraignant dans lequel sont établies les normes pour les installations de combustion. Le décret s'applique aux émissions de NO_x, de SO₂ et de matières particulaires appartenant aux catégories spécifiées d'installations de combustion. La directive européenne LCP (directive 88/609/CEE du 24 novembre 1988 sur la limitation des émissions de certains polluants dans l'air de la part de grosses installations de combustion) est mise en œuvre au Pays-Bas par le BEES. La date de la loi en matière d'environnement, le type d'installation de combustion et le type de carburant sont des facteurs déterminants pour l'application des normes d'émission. Dans l'industrie des COGV, le BEES s'applique à presque toutes les installations de combustion et four de procédé.

KWS 2000/VOS

À la lumière des problèmes relatifs à la couche d'ozone et au smog et de la nécessité qui en résulte de réduire les émissions de composés organiques volatiles (COV), le projet « KWS 2000 » (« Hydrocarbures 2000 ») a été lancé aux Pays-Bas en 1986. Ce projet se concentre exclusivement sur la réduction des émissions de COV par l'industrie, les petites et moyennes entreprises et les ménages. Aucune attention n'est dédiée au composant NO_x qui renforce le smog parce que ce composant est déjà impliqué dans la politique relative à l'acidification. Dans le cadre du projet, des mesures axées sur les sources et des objectifs globaux de réduction sont formulés pour différentes branches. On peut diviser ces mesures en trois types : mesures certaines, mesures conditionnelles et mesures incertaines. La mise en œuvre de ces mesures est définie dans la licence octroyée à une entreprise et/ou dans des accords mutuels entre secteurs industriels et organismes publics. Le projet a la possibilité de stimuler de nouveaux développements à travers l'octroi de subventions. Pour l'industrie des COGV, des mesures spécifiques ont été formulées pour les points sources de COV, les réservoirs de stockage et les émissions fugaces. Le projet a été finalisé avec succès à la fin de l'an 2000 et les autorités néerlandaises sont actuellement en train de rédiger un nouveau programme (VOS) avec de nouveaux objectifs, de nouvelles priorités et de nouveaux instruments.

D5. Accords volontaires

Des accords volontaires ou conventions (en néerlandais, « Convenanten ») sont des déclarations d'intention sur la mise en œuvre de politique en matière d'environnement pour certains secteurs industriels. Les déclarations d'intention sont des accords entre les autorités et l'industrie. La participation à une convention donne l'avantage, tant pour les sociétés que pour les autorités, d'une orientation plus transparente, cohérente et prévisible en matière d'amélioration et d'investissement dans le domaine de l'environnement. Les conventions sont aujourd'hui appliquées dans trois domaines :

- * performances écologiques générales sur les polluants « traditionnels »
- * rendement énergétique
- * réduction de CO₂

Performances écologiques générales sur les polluants « traditionnels »

Dans la déclaration d'intention de cet accord volontaire, les autorités ont établi un Plan intégral d'objectif environnemental (PIOE) basé sur le Plan de politique nationale en matière d'environnement (PPNE), le Rapport sur la gestion de l'eau, le Plan d'action pour la Mer du Nord, le Programme d'action pour le

Rhin, le Rapport sur la conservation de l'énergie et d'autres plans officiels en cours au moment de la signature.

Le Plan intégral d'objectif environnemental s'intéresse à la pollution de l'environnement par des polluants « traditionnels » (SOx, NOx, COV, métaux lourds, PAH, etc.) émis par les secteurs industriels concernés. Ce plan a été publié pour les années 1994/1995, 2000 et 2010.

À part la réduction des émissions dans l'air, l'eau et le sol, le PIOE intègre également les politiques relatives à la conservation de l'énergie, à la préservation de l'eau, au nettoyage des sols, aux risques dangereux, aux perturbations par les odeurs et le bruit, aux systèmes de gestion interne. Cependant, en particulier pour la conservation de l'énergie et la réduction du CO₂, deux autres conventions ont fait l'objet d'accords.

Pour l' « industrie chimique », une déclaration d'intention a été signée le 2 avril 1993. Un facteur important est que, étant donnée la vaste gamme de sociétés différentes réunies au sein de l'industrie chimique, la contribution de chaque société individuelle à la mise en oeuvre du PIOE dans le secteur pourrait varier. La responsabilité reconnue aux sociétés individuelles de contribuer à la mise en oeuvre du PIOE au sein de l'industrie demande que lesdites sociétés adoptent une approche active. La contribution d'une société sera définie dans les Plans d'entreprise en matière d'environnement (« BMP ») rédigés par chaque société. Ces BMP sont renouvelés tous les quatre ans et doivent recevoir l'accord de l'autorité chargée de la délivrance des licences.

Rendement énergétique : Accords à long terme sur les rendements énergétiques

Aux Pays-Bas, des « Accords à long terme sur les rendements énergétiques » (MJA) ont été stipulés entre le Ministre de l'Économie et les organisations représentant de nombreux secteurs de l'industrie. L'aspect le plus important des MJA est la valeur ciblée en vue de l'amélioration des rendements énergétiques dans le secteur industriel concerné dans une période de temps définie. Pour l'élaboration des MJA, des accords bilatéraux ont été formulés entre des sociétés individuelles et le facilitateur, à savoir NOVEM. Pour l'industrie chimique, un MJA a été signé le 24 novembre 1993 et le taux d'amélioration convenu en matière de rendement énergétique est de 20 % sur la période 1989-2000. L'objectif a été atteint par le secteur et une deuxième série de MJA est maintenant en cours de préparation, bien que la plupart des sociétés COGV se joindront probablement à la convention de « Référencement » (voir point suivant).

Réduction de CO₂ : Convention de référencement

Suite aux accords de Kyoto, les Pays-Bas doivent réduire leurs émissions de CO₂. Les améliorations des rendements énergétiques sont l'une des mesures les plus importantes pour cela. La Convention de référencement est un accord entre les autorités publiques néerlandaises et les gros consommateurs industriels d'énergie aux Pays-Bas. L'industrie convient de faire partie des premiers mondiaux en matière de rendement énergétique et les autorités s'abstiendront d'ajouter des mesures additionnelles en vue de la réduction de CO₂. L'accord est ouvert à toutes les entreprises avec une consommation d'énergie de 0,5 PJ par an ou plus.

L'accord de principe a été signé le 6 juillet 1999 entre les organisations industrielles et les autorités. Maintenant que cet accord de principe a été signé, toute entreprise individuelle a la possibilité de se joindre à la convention. Les sociétés qui ne souhaitent pas se joindre ou qui ont une consommation d'énergie < 0,5 PJ par an seront soumises à la voie « traditionnelle » des MJA (voir plus haut).

E. La Suède

1. Aucune orientation générale n'existe pour définir les valeurs limites. Le responsable technique d'un organisme de tutelle de l'environnement doit avoir une bonne maîtrise des technologies utilisées et disponibles ou doit pouvoir accéder à ces connaissances, et une bonne maîtrise de l'impact de ces technologies sur l'environnement et de ce qui peut être fait contre un tel impact. Lesdits responsables émettent des déclarations à la Cour sur les incidences admissibles sur l'environnement et sur la manière dont ces incidences peuvent être contrôlées.

La licence effective est rédigée par une Cour de l'environnement pour les plus grosses industries. Le verdict est basé sur les informations et les conseils reçus de la part des autorités nationales, régionales et locales ainsi que par l'opérateur lui-même.

2. La position légale de la Suède est stipulée dans un Code de l'environnement. Chaque installation est mise à l'essai seule et les conditions requises en matière de traitement des eaux et des gaz sont définies individuellement, en regard de la situation du prestataire, etc. Ceci est formulé sous la forme d'une série de principes dans le Code :

- * Principe du fardeau de la preuve. Les opérateurs doivent démontrer que leurs opérations sont entreprises d'une manière acceptable pour l'environnement. La charge de la preuve revient toujours à l'opérateur.
- * Connaissances requises. Les personnes conduisant une activité doivent avoir les connaissances requises en fonction de la nature et du champ d'application de ladite activité. L'objet de cette disposition est de s'assurer que les opérateurs acquièrent l'expertise appropriée avant de lancer les opérations de façon à prévenir tout dommage ou préjudice.
- * Le principe de prudence. Le moindre risque de dommage ou de préjudice entraîne l'obligation de prendre les mesures nécessaires pour lutter contre ou prévenir tout effet adverse sur la santé ou l'environnement.
- * Meilleure technologie possible. Cette expression s'applique aux technologies utilisées pour l'opération elle-même et pour la construction, le fonctionnement et la mise hors service de l'installation. Une condition essentielle ici est la faisabilité en termes industriels et économiques dans le secteur d'activité concerné.
- * Le principe du pollueur payant. L'opération doit prendre en charge les mesures de prévention et de correction requises.
- * Les principes de la gestion des ressources et des cycles écologiques. Une opération doit être entreprise de telle sorte à assurer une exploitation efficace des matières brutes et de l'énergie et une minimisation de la consommation et des déchets.
- * Le principe de raisonabilité. Toutes les règles doivent être appliquées en considérant les avantages et les coûts. C'est l'opérateur qui, conformément au principe du fardeau de la preuve, doit démontrer que le coût d'une mesure de protection n'est pas justifié du point de vue de l'environnement ou que cela représente une charge déraisonnable.

Par conséquent, dans le processus de délivrance d'une licence, l'opérateur devra démontrer quelles sont les techniques de traitement valables et suggérer une ou plusieurs d'entre elles pour traiter les eaux usées et gaz évacués (etc.) de la façon requise. Les technologies choisies et les conditions formulées dépendront des MTD dans la mesure où celles-ci sont disponibles pour l'industrie chimique, des technologies ayant fait leur preuve dans une production semblable ailleurs, etc. Toute une gamme de solutions et de conditions est possible selon le lieu, la technologie, etc.

ANNEXE II : FUITES

[InfoMil, 2000 n°83]

Les fuites sont souvent difficiles à identifier car elles peuvent provenir de nombreuses sources potentielles et elles sont très dépendantes de la viabilité de l'installation. Certaines causes importantes de fuites sont : le mauvais remplissage d'éléments de navigation internes ou externes, les erreurs d'installation ou de construction, l'usure et les déchirures, les défaillances d'équipement, la pollution de l'élément de navigation, et les erreurs de procédure. Les fuites sont généralement plus importantes lorsque les équipements sont dynamiques (en comparaison avec des équipements statiques) ou vieillissants. Les principales sources potentielles et les possibles techniques de réduction sont estimées ci-dessous :

Sources

Brides : Les brides individuelles n'ont généralement pas d'importantes fuites mais du fait que les usines les utilisent en très grande quantité, elles contribuent très nettement aux fuites d'une manière générale. Des mesures préventives, parmi desquelles une maintenance régulière (par exemple le contrôle du serrage de la bride), sont primordiales. Le contrôle régulier et le remplacement des joints sont également nécessaires, tout particulièrement pour les joints exposés aux fluctuations de température ou aux vibrations qui les font se dégrader rapidement. Lorsqu'une connexion amovible n'est pas nécessaire, les joints peuvent être remplacés par des conduites avec des soudures en acier inoxydable. Quand une soudure est impossible, les joints en fibre peuvent être remplacés par des joints fabriqués à partir d'autres matériaux (par exemple PTFE, graphite)

Soupapes : Les soupapes, et tout particulièrement les soupapes de contrôle, sont une source importante de fuite, et représenteraient 75% des fuites au sein d'une installation. Le risque de fuite dépend du type de soupape. Les soupapes à diaphragme, les soupapes à bille et les soupapes à soufflets d'étanchéité ont moins de fuite que les soupapes traditionnelles. La garniture a une influence importante sur les fuites de soupapes, particulièrement pour les soupapes à disques. Les joints en fibre peuvent être remplacés par des joints fabriqués à partir d'autres matériaux (par exemple PTFE, graphite)

Soupapes de sécurité : Les soupapes de sécurité peuvent être responsables de 10 % des fuites d'une installation. Les fuites sont plus élevées lorsque les soupapes de sécurité sont exposées à des fluctuations de pression, et lorsqu'une soupape de sécurité est activée. C'est pourquoi les soupapes de sécurité devraient être vérifiées après chaque situation d'urgence. Les fuites émanant des soupapes de sécurité peuvent être réduites par l'installation de disques de rupture avant que la soupape n'absorbe les petites fluctuations de pression. Cependant ces fluctuations peuvent polluer la soupape, rendant une fermeture complète impossible. Une mesure additionnelle consiste à connecter les soupapes de sécurité au circuit central de la torchère ou autre type de système de récupération (par exemple restitution de vapeur, unité de destruction)

Pompes : Les pompes ont des fuites importantes, en comparaison avec d'autres équipements. Cependant, la contribution globale des pompes est relativement faible du fait de leur faible nombre au sein d'une installation. Comme il y a peu de pompes, une fuite émanant de l'une d'elles est relativement facile à trouver et à réparer. Les fuites de pompes se produisent généralement à la sortie, là où l'arbre de rotation sort de son logement. En général, la garniture d'étanchéité des pompes volumétriques fuit d'avantage que les joints mécaniques des pompes centrifuges. Lorsque cela est possible, la garniture d'étanchéité devrait être remplacé par des joints mécaniques. Des résultats encore meilleurs sont obtenus avec un double joint mécanique (il s'agit d'un liquide barrière entre les deux joints mécaniques qui empêche presque complètement les fuites). La contamination du liquide barrière réduira l'effet du joint, c'est pourquoi il doit être vérifié régulièrement pour éviter toute contamination. Les fuites sont également réduites en remplaçant les pompes conventionnelles par des pompes électromagnétiques ou des pompes couplées fermées. Ces pompes ont une conception complètement fermée qui empêche presque entièrement les fuites. Mais les pompes électromagnétiques ont une puissance limitée et sont très sensibles aux particules de leur environnement et les pompes couplées fermées ne doivent pas être utilisées pour les matières toxiques à cause des fuites potentiellement sévères en cas de défaillance.

Compresseurs : Les compresseurs ont souvent des fortes fuites, c'est pourquoi un contrôle et une maintenance réguliers sont indispensables. La réduction des fuites peut être obtenue en remplaçant les garnitures d'étanchéité par des joints mécaniques. Les fuites peuvent être aspirées puis être renvoyées vers le système ou brûlées en torchère.

Lignes à extrémité ouverte : Les émissions venant de lignes à extrémité ouverte peuvent être contrôlées en installant correctement un capuchon, un bouchon ou une seconde soupape à l'extrémité ouverte. Lorsqu'une seconde soupape est installée, la soupape en amont doit toujours être fermée avant et après utilisation afin d'éviter tout blocage de liquide entre les soupapes.

Points d'échantillonnage : Les émissions émanant de connexions de prélèvements peuvent être réduites en utilisant un système de prélèvements en circuit fermé ou en récupérant le liquide de procédé purgés qui le transférera à un dispositif de contrôle ou au début du procédé.

Déterminer les pertes par fuite :

Une réduction structurelle des pertes par fuite est seulement possible quand un aperçu des fuites est atteint. Il y a plusieurs méthodes pour déterminer les pertes par fuite. La manière la plus simple pour estimer les fuites est la multiplication du nombre de chaque type d'équipement par un facteur d'émission pour ce type d'équipement. Cette méthode peut être appliquée pour obtenir une estimation générale des émissions sans en prendre les mesures exactes. Les facteurs d'émission ne sont pas faits pour donner une mesure exacte concernant une pièce unique d'équipement, et ne reflètent pas les conditions spécifiques des unités de procédure du site.

De nombreuses sociétés déterminent leurs pertes dues aux fuites par des calculs ou des estimations à partir de mesures, mais il est difficile de mesurer toutes les sources possibles au sein d'une usine de taille importante (probablement des dizaines de milliers). De plus, l'intégralité des sources n'est pas toujours accessible. Dans la plupart des cas, un échantillonnage représentatif de sources suffit à estimer ou calculer les fuites de l'usine. Le nombre d'échantillons dépend du type de produits chimiques de l'usine et le type d'équipement (les sources). Le tableau ci-dessous fournit une stratégie de prélèvements possibles (les chiffres indiquent le pourcentage de sources qui devraient être mesurées afin d'obtenir un aperçu des fuites). La subdivision des produits chimiques est basée sur leur classification en Netherlands emission Regulations (NeR).

Source possible	Classe NeR		
	Cancérogènes sans valeurs de seuil (C.1-C.2-C.3)	Substances organiques	
		O1	O2-O3
Soupapes	100 %	50 %	20 %
Pompes	100 %	100 %	100 %
Engrenages de	100 %	100 %	100 %
Compresseurs	100 %	100 %	100 %
Soupapes de	100 %	100 %	100 %
Brides	100 %	50 %	5 %
Conduits à	100 %	80 %	80 %
Points	100 %	50 %	50 %

Stratégie de prélèvements possibles pour déterminer des mesures de référence

Différentes méthodes peuvent être utilisées afin de faire une estimation ou un calcul total des fuites, à savoir :

19. **Démarche de test de gamme :** Cette démarche est connue précédemment comme la démarche « fuite – pas de fuite », et distingue les sources de fuite (émission > 10000 ppm) et les sources de non-fuites (émission < 10000 ppm). Différents facteurs d'émission s'appliquent aux sources fuite / pas de fuite, et aux natures chimiques (gaz, liquides or liquides lourds). L'émission d'un certain type d'équipement est déterminée en multipliant le nombre de chaque type d'équipement par leur facteur d'émission.
20. **Démarche EPA Stratifiée :** Cette démarche affine la démarche de test de gamme. Les facteurs d'émission sont affinés en répartissant les mesures dans des catégories (par exemple <1000 ppm, 1000 - 10000 ppm, et 0000 ppm).
21. **Démarche de corrélation EPA :** Cette démarche offre un affinage additionnel pour estimer les émissions de fuites en fournissant une équation pour prédire le taux d'émission de matière comme fonction de valeur de récupération pour un type particulier d'équipement.
22. **Démarche de corrélation spécifique à l'unité :** Cette démarche est similaire à la démarche de corrélation EPA, mais la valeur de récupération doit être recueillie à partir de l'équipement de procédure.

Dans les Pays Bas, la démarche EPA Stratifiée est largement utilisée afin d'obtenir une indication sur les pertes dans leur ensemble. Une pièce d'équipement émettant une substance de classe NeR C.1, C.2 or C.3, est considérée sujette à une fuite quand la valeur mesurée excède 500 ppm. L'enjeu est de minimiser les émissions de ces composés. Un équipement émettant d'autres substances est considéré comme sujet à une fuite quand la valeur mesurée est supérieure à 1000 ppm. Une fois que les fuites ont été localisées et quantifiées, il est possible de réduire les pertes en utilisant un programme spécifique de contrôle en usine. Ce programme de contrôle consiste en des mesures organisationnelles et techniques, divisées en trois phases :

1. Une maintenance « réactive » avec des mesures de contrôle : Suite à des mesures et des calculs, l'équipement sujet à une fuite doit être réparé. En plus de cela, une stratégie pour des mesures additionnelles (contrôle) est indispensable. Ces mesures additionnelles doivent couvrir les sources réparées, les sources non sujettes à une fuite, et les équipements qui n'ont pas encore été mesurés. En utilisant cette stratégie, on obtient un aperçu de la réduction des émissions, et les nouvelles fuites sont enregistrées et réparées. A long terme, toutes les sources atteignables sont mesurées.
2. Une maintenance « préventive » avec des mesures de contrôle : Lors de cette phase, une attention particulière est donnée pendant la maintenance régulière des fuites. Au départ, les phases 1 et 2 sont « mélangées » : toute source atteignable doit être mesurée et, si nécessaire, réparée. Plus tard lors de la phase 2, l'échantillonnage de sources aura lieu. Il est divisé afin que l'échantillonnage des sources avec un haut « pourcentage de fuite » soit au moins effectué lors des mesures de référence. La direction de la société doit engager cette maintenance « préventive » et dans la plupart des cas, il est plus adapté d'en charger un coordinateur. Si les fuites augmentent, ce coordinateur pourra ajuster la stratégie de maintenance. De plus, la direction devra allouer le temps et les ressources nécessaires à cette méthode de maintenance.
3. Des mesures extensives « préventives » avec des mesures de contrôle : Cette troisième phase est principalement similaire à la seconde. Des mesures de contrôle assurent des fuites assez faibles : sinon le coordinateur devra ajuster la stratégie de maintenance. Cependant dans cette troisième phase, les innovations techniques permettent une plus grande réduction des fuites possibles. Par exemple, un équipement plus approprié peut être acheté lors du remplacement de l'équipement vieillissant, ou bien les expérimentations de la société peuvent être utilisées pour créer de nouvelles installations. Dans cette phase, l'engagement et la sensibilisation de tous les employés sont importants. L'investissement pour différents équipements ou autres innovations techniques peut être élevé. A noter que ces innovations techniques réduisent les coûts de maintenance et de réparations.

ANNEXE III : CIRCUITS DE TORCHE

[InfoMil, 2000 n°83]

Les circuits de torchère sont essentiellement des systèmes de sécurité, utilisés pour l'émission sans risque de gaz combustibles et de vapeurs. L'émission peut survenir lors de multiples événements : une fermeture d'urgence, la libération d'une pression excessive due à des conditions de procédure contrariées (ouverture d'une soupape de libération de pression), l'aération des équipements (ouverture, fermeture), ou lorsque la qualité des produits gazeux ne suit pas les spécifications (erreur de procédure). Les torchères peuvent être aussi une technique efficace pour le traitement des conduits d'aération discontinus des COV.

Les sources potentielles (soupapes de libération de pression, soupapes de sécurité et conduits d'aération) sont connectées au système de récupération. Pour des raisons de sécurité, les soupapes mécaniques ou les volets sont interdits dans le système, c'est pourquoi le système de récupération est en accès ouvert au bout de la torchère. Un courant continu de purge de gaz (nitrogène ou fuel) est nécessaire afin de garder le circuit de torchère en surpression et éviter ainsi les entrées d'air, qui pourrait créer un mélange explosif. Le système de récupération est également équipé d'un séparateur afin d'écarter tout liquide des vapeurs et des gaz.

Le circuit de torchère doit être capable de gérer une large gamme de vitesse de débit et une composition variable de mécanismes. Lors des opérations régulières, seuls les gaz entrent dans le circuit de torchère, mais le système doit pouvoir gérer le maximum de charge lors des urgences.

Le circuit de torchère consiste en un (ou plusieurs) brûleurs, un système de pilotage d'allumage, et quelquefois, de jets de vapeur. Le système d'allumage du gaz de la torchère élimine le besoin d'un torchage continu. La conception des brûleurs doit créer un bon mélange entre les combustibles et l'air afin de garantir une complète combustion et une faible formation de suie ou d'autres résidus de combustion incomplète (COV, CO, éléments de composés d'origine).

Il y a deux types de torchères : les torchères en hauteur et les torchères au sol. Généralement les torchères en hauteur sont conçues pour les grandes capacités (centaines de tonnes à l'heure). La hauteur de la torchère varie entre 20 m et 120 m, selon le rayonnement de chaleur au sol et la concentration d'émission calculée lors de la libération d'un gaz « non-torché ». Le rayonnement de chaleur généralement limite la capacité de la torchère. Le principal avantage de la torchère en hauteur est la manutention sans risque et rapide de gaz combustibles à grande échelle. Les désavantages importants sont les nuisances sonores dans les environs de l'usine.

Les torchères au sol sont conçues pour des capacités moindres (dizaines de tonnes à l'heure), et généralement manient la « charge de base » des gaz combustibles qui est générée par des sources indiquées et connectées au circuit de torchère lors d'une opération normale. Ceci inclut principalement les soupapes de sécurité de fuite et quelquefois le démarrage et l'arrêt de sections de l'usine. Le large diamètre de la torchère au sol permet d'avoir plus de brûleurs. Ainsi, la torchère au sol peut être ajustée pour des montants variables de gaz « torchés » simplement en accordant le nombre de brûleurs opérationnels. Ceci augmente les conditions de combustion et aboutit à une meilleure efficacité de combustion. Généralement, le désavantage majeur des torchères au sol en comparaison avec celles en hauteur est la visibilité réduite de la flamme. L'échappement potentiel de gaz dans le cas d'un dysfonctionnement des torchères au sol, et les risques de santé et de sécurité qui en découleraient, nécessite un contrôle et une surveillance rigoureux. Pour cette raison, les gaz toxiques ne sont jamais « torchés » par des torchères au sol.

De nombreux sites de production de COGV opèrent avec un circuit de torchère intégré qui consiste en une torchère au sol (avec une conception optimale de brûleur pour l'écoulement des gaz pendant une opération normale), et une torchère en hauteur (pour les taux d'écoulement de gaz plus élevés lors des urgences et des changements de procédure). De nombreux sites de production de COGV n'opèrent pas avec les torchères au sol s'ils utilisent la « charge de base » de gaz combustibles comme carburant ou s'ils fonctionnent avec des systèmes de récupération/ destruction de vapeur.

Conséquences sur l'environnement

L'impact des torchères sur l'environnement dépend, dans sa globalité, de l'efficacité de la combustion. Dans des conditions optimales, l'efficacité de la combustion à >99 % peut être atteinte avec les torchères élevées et au sol, et les émissions seront composées de gaz de combustion (principalement de CO₂, d'eau et de NOx thermique) et, selon la composition des gaz de la charge d'alimentation, du SO₂ et du « NOx combustible ».

Cependant, les conditions ne sont pas toujours optimales. Les problèmes récurrents sont la difficulté de mélange entre carburant et air de combustion, les fortes vitesses de vent, la faible valeur calorifique des gaz d'alimentation et le faible taux d'écoulement des gaz d'alimentation. Dans un tel contexte l'efficacité de la combustion peut chuter sensiblement, et les produits d'une combustion incomplète peuvent être émis (suie, CO, COV et le composé du torchage).

Milieu	Effet potentiel / émission des torchères
Air	* Emissions apparentées à la combustion (CO ₂ , H ₂ O, NO _x , C _x H _y , CO, suie) * Emissions apparentées au « combustible » (ex. : SO ₂ , NO _x combustible, quantités d'éléments du « combustible »)
Eau	* Condensateurs d'eau du séparateur
Déchet	* Condensateurs de (sous-)produit du séparateur
Autre	* Nuisance visuelle (forte lumière) des torchères en hauteur * Nuisance sonore des torchères en hauteur * Nuisance olfactive causée par une faible combustion dans les torchères (principalement celles au sol)

Il est utile de faire une distinction entre une opération normale et une opération d'urgence. Les sociétés qui ont un système intégré de circuits de torchère ont tendance à utiliser les torchères en hauteur pour les urgences et lorsque de grandes quantités de gaz de procédé non dilués sont brûlés en torchère. L'efficacité de la combustion des torchères en hauteur peut être très élevée (> 99 %), mais les paramètres importants sont le mélange de carburant et air, la vitesse du vent et le taux de écoulement des gaz. Lors du torchage d'hydrocarbures « plus lourds » en particulier, une injection de vapeur est nécessaire pour obtenir une combustion complète. L'injection de vapeur a plusieurs objectifs. Tout d'abord, elle améliore le mélange de carburant et d'air (et ainsi l'efficacité de la combustion) en créant une turbulence. Ensuite, elle protège le bout de la torchère en éloignant la flamme du métal. Et enfin, la vapeur réduit les émissions de suie car elle réagit aux particules de carbone (« suie ») et forme du CO, qui est alors oxydé pour donner du CO₂. Enfin, l'injection de vapeur réduit probablement la formation de NO_x thermique. Quand l'hydrogène ou les hydrocarbures « très légers » sont brûlés en torchère, l'injection de vapeur (qui n'est pas d'habitude utilisée comme mélange air-carburant) est souvent bénéfique et la formation de suie est improbable.

Les conditions de combustion dans les torchères en hauteur sont plus difficiles à contrôler en comparaison avec celles au sol. Pour les mélanges riches avec un écoulement suffisant, l'efficacité de la combustion sera généralement appréciable. Cependant, pour des mélanges moindres avec un faible écoulement, l'efficacité de la torchère en hauteur se réduira sensiblement. De telles conditions se déroulent lors d'opérations classiques dans les installations. Les nuisances visuelles et sonores des torchères en hauteur ne doivent pas être sous-estimées. Par conséquent, elles doivent surtout être utilisées pour les urgences. Lors d'opérations régulières, il existe des outils plus efficaces et flexibles pour réutiliser ou détruire la charge de base de gaz non désirés (comme la réutilisation de carburant, la destruction de torchère au sol ou d'unité de destruction de vapeur)

De nombreuses sociétés font fonctionner une torchère au sol qui utilise la « charge de base » des gaz de torchère, même si la « charge de base » a rarement un écoulement continu bien défini. C'est le résultat de toutes les sources individuelles connectées au circuit de torchère et cela inclut les gaz des équipements sujets aux fuites, les gaz des équipements d'aération et de vidange et surtout, les gaz inertes utilisés pour purger le circuit de torchère. Si la quantité de gaz de purge est relativement élevée, la valeur calorifique des gaz de torchère diminue pour atteindre des seuils critiques. L'irrégularité et la valeur calorifique faible des gaz pourraient amener la torchère à baisser de capacité (quelquefois jusqu'à 70 %). C'est une erreur de penser que les torchères au sol sont toujours plus performantes que celles en hauteur. En fait, les torchères au sol peuvent s'avérer inopérantes à cause de la mauvaise qualité du combustible et d'un temps d'utilisation trop long. Les émissions d'hydrocarbures non consommés peuvent générer des problèmes d'odeur et même de santé et de sécurité.

Problèmes	Torches en hauteur	Torches au sol
Capacité	Jusqu'à des centaines de tonnes par heure	Jusqu'à des dizaines de tonnes par heure
Avantages	Emission rapide et sûre d'importants montants de gaz. Faibles concentrations d'émission en cas de dysfonctionnement de la torchère.	Moins de visibilité de la flamme. Moins de bruit. Meilleure combustion (moins de suie) Allumage plus fiable (moins gêné par le vent). Variations d'écoulement plus flexible pour les faibles quantités de gaz
Efficacité aux COV	>98 % dans des conditions optimales. 0 - 98 % dans des conditions sous-optimales.	>99 % dans des conditions optimales. 0 - 99 % dans des conditions sous-optimales.
Inconvénients	Nuisance visuelle (lumière). Nuisance sonore. Difficultés à gérer les écoulements faibles.	Capacité limitée. Augmentation des risques de danger lors de dysfonctionnement. Efficacité potentiellement réduite due à la mauvaise qualité régulière du carburant.

Comparaison entre torchères en hauteur et au sol

Techniques disponibles de prévention d'émissions

La première priorité est d'éviter la production de gaz de torchère. Ceci peut être permis par la conception-même de l'usine et par le contrôle du procédé (prévention des défaillances, procédure bien réglée, prévention des fuites par exemple). La manière d'y parvenir diffère selon les usines et il n'y a pas de règle générale. La seconde priorité est de réutiliser la « charge de base » des gaz dans les « systèmes de récupération des gaz de torchère » (bien que cela ne soit pas possible lors d'opérations d'urgence quand un dispositif rapide et sécurisé est nécessaire). Si la qualité des gaz de torchère est bonne et non critique pour le procédé, les gaz peuvent être recyclés dans le processus. Si la qualité des gaz de torchère est moindre ou critique pour la procédure, les gaz peuvent être utilisés pour d'autres procédures ou comme carburant dans le système de l'usine. Ces options de réutilisation sont souvent très intéressantes d'un point de vue économique.

En ce qui concerne les gaz toxiques, l'utilisation d'un incinérateur dédié peut être la meilleure option si une réutilisation est impossible. L'incinérateur assure une combustion appropriée et permet un retour de chaleur et des traitements additionnels si nécessaires.

Tous les autres gaz de torchère des « charges de base » doivent être envoyés à la torchère (habituellement une torchère au sol) et consommés avec un maximum d'efficacité. ce processus est soutenu par le gaz d'alimentation à forte valeur calorifique et un bon mélange air / carburant. Ironiquement, la qualité des gaz de torchère se dégrade quand on augmente la prévention et les options de réutilisation.

Pour une combustion stable, la valeur calorifique des gaz de torchère doit être supérieure à 8 300 KJ/m³. Une valeur calorifique faible est due généralement à un pourcentage gaz de purge relativement élevé (habituellement N₂). Deux options permettent généralement d'y remédier. La méthode la plus simple est de purger (partiellement) avec un gaz combustible (comme du gaz naturel). La seconde méthode est de réduire le montant de gaz de purge. Cependant, ceci ne peut être fait uniquement si des mesures sont prises afin de maintenir une surpression légère dans le circuit de torchère (installation de joints fluides, moléculaires ou étanches à l'eau par exemple).

ANNEX IV : INCINERATEURS

[InfoMil, 2000 n°83]

L'incinération, ou oxydation thermique, consiste à oxyder des matériaux combustibles en augmentant la température du matériau au-dessus de son propre seuil d'allumage en présence d'oxygène, et de le maintenir à haute température assez de temps pour achever la combustion. Temps de résidence, température, turbulence (pour le mélange) et disponibilité d'oxygène, tous ont une incidence sur le taux et l'efficacité de la procédure de combustion.

Les incinérateurs sont utilisés à l'origine pour réduire les émissions de composés organiques volatiles (COV) et/ou les composés toxiques, et sont une technologie prouvée avec une efficacité de plus de 99 %. Dans quelques cas, les incinérateurs sont utilisés pour réduire les odeurs ou les émissions de particules de suie. Ils peuvent aussi être utilisés pour contrôler les composés halogénés organiques ou sulfurés, mais la formation d'acides hautement corrosifs (comme l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique ou le dioxyde de soufre) nécessite des précautions supplémentaires et un traitement des gaz. Ces gaz acides peuvent être éliminés grâce à un liquide corrosif d'épuration ou à de l'eau, mais ce procédé entraîne la production d'eaux usées qui nécessitent un traitement spécial. Dans quelques cas, les composés de valeur (comme le HCl) peuvent être récupérés des gaz résiduels.

Emissions potentielles dans l'air, l'eau et déchets des incinérateurs	
Milieu	Effet / Emission potentiels
Air	* Emissions apparentées à la combustion (CO ₂ , H ₂ O, NO _x , C _x H _y , CO, suie) * Emissions apparentées au « combustible » (HCl, HF, HBr, SO ₂ , NO _x combustible, métaux, dioxines possibles et quantités d'éléments de composés de « carburant »)
Eau	* Seulement si l'épuration des gaz résiduels humides est appliquée, des émissions d'eaux usées sont produites. Des déversements potentiels dépendent de la composition des gaz consommés.
Déchets	* Il y a un déchet si le « combustible » contient des cendres (comme les métaux ou les sels). * Il y a un déchet si le nettoyage de déchet sec de gaz ou l'épuration des gaz résiduels chimiques sont appliqués.
Autre	* L'énergie est consommée pour garder le procédé de combustion en marche.

Une distinction est faite entre les incinérateurs thermiques et les incinérateurs catalytiques. Le cœur de l'incinérateur thermique est une flamme stabilisée dans une tuyère soutenue par une combinaison de combustibles auxiliaires, de composés de gaz résiduels et d'air supplémentaire si nécessaire. Lors du passage par la flamme, les gaz résiduels sont chauffés depuis leur température dans le tuyau jusqu'à leur température d'allumage. La température d'allumage varie selon les différents composés et est habituellement déterminée empiriquement. L'incinération se déroule habituellement à une température de 700 – 1 000 °C. Plus le temps de résidence est court, plus la température du réacteur doit être élevée.

Les incinérateurs catalytiques opèrent de manière très similaire aux incinérateurs thermiques, la principale différence étant que le gaz, après avoir traversé la zone de flamme, passe à travers un lit catalytique. Le catalyseur a pour effet d'augmenter le taux de réaction de l'oxydation, permettant une conversion à des températures de réaction plus basses que dans des unités d'incinérateurs thermiques (300 -500 °C). Les catalyseurs qui sont utilisés traditionnellement pour l'incinération de COV comportent du platine et du palladium. D'autres formules incluent les oxydes métalliques, qui sont utilisés pour les écoulements de gaz contenant des composés chlorés.

Incinérateurs thermiques et catalytiques ont tous deux certains avantages et inconvénients. Les incinérateurs thermiques sont souvent le meilleur choix pour une efficacité élevée et les gaz résiduels représentent plus de 20 % de la limite inférieure d'explosivité (LIE). D'un autre côté, les coûts d'opération des incinérateurs thermiques sont relativement élevés à cause des coûts de combustible supplémentaire. Les incinérateurs thermiques ne sont généralement pas rentables pour les courants de vapeur organique à faible concentration et à flux élevé. De plus, les incinérateurs thermiques ne sont pas adaptés aux écoulements avec grandes variations de débit, à cause du temps de résidence plus faible et du mélange médiocre pendant les conditions de débit accrues, ce qui réduit la réalisation de la combustion. Ceci engendre une baisse de la température de la chambre de combustion, réduisant ainsi l'efficacité de la destruction.

Les incinérateurs catalytiques nécessitent point de carburant et des températures plus basses (300 -500 °C). Les risques de feu et les problèmes de retours de flammes sont réduits. Les incinérateurs catalytiques requièrent moins d'espace / de volume mais ont aussi leurs inconvénients : les coûts initiaux sont relativement élevés, l'empoisonnement du catalyseur est possible, de la poussière doit souvent être enlevée au début et il se peut qu'un catalyseur usé ne pouvant pas être régénéré doive être jeté.

Les gaz résiduaires quittant l'incinérateur ont une température relativement haute (300 -1000 °C), rendant impossible une récupération d'énergie. Les incinérateurs thermiques et catalytiques sont tous deux disponibles dans une version à récupération et dans une version à régénération. Les incinérateurs à récupération ont des échangeurs de chaleur situés dans les jets de gaz chauds de sortie. Les gaz résiduaires « froids » et non-traités sont préchauffés avec les gaz de combustion chauds sortant de l'incinérateur. Les incinérateurs à récupération récupèrent environ 70 % de la chaleur résiduaire à partir des gaz d'échappement, ce qui signifie une économie d'énergie non négligeable.

Les incinérateurs à récupération utilisent un milieu de haute densité tel que les lits fixes réfractaires dans des cycles alternatifs de chauffage et de refroidissement. Le lit fixe encore chaud d'un cycle précédent préchauffe l'écoulement de gaz résiduaires entrant. Les gaz de combustion de la chambre de combustion sont dirigés vers un autre lit fixe. Ce lit absorbe la chaleur des gaz de combustion. Quand un lit fixe qui préchauffe l'écoulement de gaz résiduaires entrants a trop refroidi, alors le flux de gaz fait marche arrière et le cycle recommence du début.

Un autre type d'incinérateur consiste en un lit fixe en céramique, au milieu duquel l'oxydation thermique se déroule. Les soupapes inversent régulièrement entrée et sortie de sorte que la direction du flux change et que la « zone chaude » reste au milieu du lit. Un incinérateur thermique à régénération récupère 85-95 % de l'énergie et a une meilleure efficacité de destruction qu'un incinérateur à récupération, grâce à sa meilleure résistance à la chaleur. De plus, les problèmes liés aux composés chlorés sont moindres et généralement les émissions de NOx plus basses qu'en oxydation thermique (excepté lorsque les températures de fonctionnement excèdent environ 760 °C). Cependant les coûts initiaux sont élevés, et l'installation est complexe et onéreuse. L'installation est importante et les parties amovibles nécessitent une grande maintenance.

Un incinérateur catalytique à régénération opère de la même manière qu'un incinérateur thermique à régénération. Cependant il utilise un catalyseur (un métal précieux, comme le platine ou le palladium) plutôt que de la céramique dans le lit fixe. Comparé à l'incinérateur thermique à régénération, l'incinérateur catalytique à régénération nécessite moins de combustible et ses émissions de NOx sont moins élevées. De plus, le catalyseur détruit également le CO lors dans le flux de gaz résiduaires. En plus des mêmes inconvénients qu'avec l'incinérateur thermique à régénération, l'empoisonnement du catalyseur est possible, et des particules doivent être souvent enlevée (afin d'éviter l'empoisonnement du catalyseur). Un catalyseur usé ne pouvant pas être régénéré doit être jeté.

Une attention particulière doit être donnée à la formation potentielle de dibenzodioxines polychlorées et de dibenzofurane polychlorés (PCDD/PCDF) dans les incinérateurs qui utilisent des composés organiques chlorés. Tout particulièrement, une synthèse de-novo peut se produire lors du refroidissement des gaz résiduaires qui contiennent encore des composés organiques et des composés chlorés. Afin d'éviter la production de dioxines, les conditions doivent être choisies pour que la synthèse de-novo soit supprimée. Certaines règles de base sont : le temps de résidence de >1,5 secondes à une température de >850 °C et un contenu d'oxygène de >3 % dans la chambre de combustion. De plus, un refroidissement rapide (« extinction ») des gaz résiduaires après le passage dans l'incinérateur est primordial. Par ces procédés, il est normalement possible de garder les émissions de dioxines et de furanne à un niveau de <0,1 ng I-TEQ/Nm³.

ANNEXE V: S TRATEGIES DE T RAITEMENT D ES E AUX USEES D E L'INDUSTRIE

[InfoMil, 2000 n°83]

La production de composés organiques fabriqués en grand volume se concentre souvent sur des sites hautement intégrés, dotés de liens importants avec des centrales en aval. Les eaux usées de ces sites posent des problèmes particuliers. Cette annexe fournit un cadre potentiel de méthodes de techniques et de gestion permettant de traiter ces eaux usées. Elle se réfère aux stratégies de traitement des eaux usées adoptées par deux sites hautement intégrés de production de COGV. Les caractéristiques de ces sites sont présentées ci-dessous.

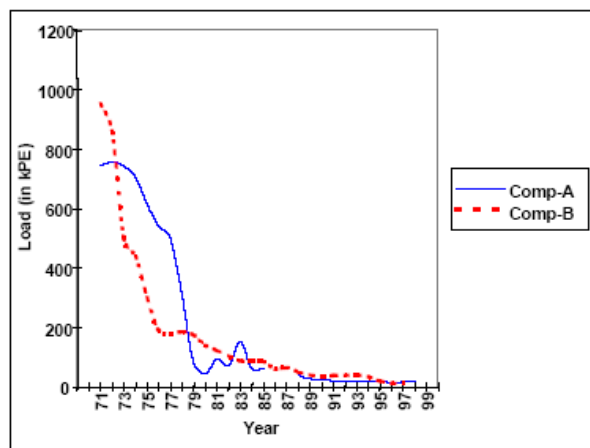
Caractéristiques de deux sites hautement intégrés de production de COGV				
Caractéristique	Entreprise A		Entreprise B	
Production	Ethylène et polyéthylène de plusieurs niveaux. Propylène et polypropylène de plusieurs niveaux. Butadiène. Ammoniac et nitrate. Engrais. Caprolactame et autres composés organiques azotés.		Ethylène et polyéthylène de plusieurs niveaux. Oxyde d'éthylène, Ethylène glycol, polyglycols. Benzène. Butadiène. Styrene et polystyrène. Amines d'éthylène.	
Production Relative (kt/an)				
1970 (absolue/relative)	5 200 (pour l'eau)	100	1 500 (ensemble du site)	100
1995 (absolue/relative)	8 300 (pour l'eau)	160	5 000 (ensemble du site)	333
Evacuation vers l'eau de surface (en EP)*				
1970 (absolue/relative)	750 000	100	950 000	100
1995 (absolue/relative)	20 000	3	20 000	2

* EP = équivalent pollution : 1 EP équivaut à la production de polluants consommant de l'oxygène pour un habitant. La quantité totale de pollution est calculée selon la formule : EP = (Qd/136)*(DOC + 4,57 N-Kjeldahl) dans laquelle: Qd = quantité totale d'eaux usées (m³/jour), DOC = Demande en Oxygène Chimique (en mg O₂/l) et N-Kjeldahl = concentration de composés organiques azotés (en mg/l).

* Remarque: il existe des différences dans l'utilisation de l'eau entre les deux entreprises. L'entreprise A produit des monomères sans utiliser le craquage de naphta, par des procédés généralement basés sur l'utilisation d'eaux usées.

Au début des années 70, les productions des deux entreprises généraient des eaux usées dotées d'un EP de l'ordre de 1 000 000. Cependant, les deux entreprises ont développé leurs propres stratégies de réduction des eaux usées. Les deux stratégies ont permis des réductions massives des émissions vers l'eau de surface (voir la figure ci-dessous) en utilisant des associations de techniques différentes. L'entreprise A a mis en œuvre des mesures intégrées au procédé et construit une grande station d'épuration. L'entreprise B a mis en place des mesures intégrées au procédé, des installations parallèles de traitement et a construit une installation relativement petite de traitement biologique des eaux usées. Les différences d'approche s'expliquent par les différences de circonstances locales répertoriées ci-dessous :

Aspects importants dans le choix du traitement des eaux usées		
Aspect	Entreprise A	Entreprise B
Emplacement géographique	Fleuve Meuse	Estuaire de Scheldt
Année de fondation	± 1930	1969
Système d'égout	Gravité, système combiné	Système séparé (égout de procédé, pas d'égout contaminé)
Autres aspects	Niveau de Responsable Care (engagement de progrès/Principe de sécurité et de protection de la santé et de l'environnement) faible sur le site de travail. Utilisation d'eau de surface pour préparation d'eau potable à deux endroits en aval du site.	Niveau de Responsable Care (engagement de progrès/Principe de sécurité et de protection de la santé et de l'environnement) faible sur le site de travail. Mauvaises expériences avec les systèmes de traitement biologique des eaux usées.



Charge moyenne journalière de polluants organiques (en kPE)

Entreprise A. L'Entreprise A était soumise à une pression externe importante en faveur de la réduction des charges polluantes évacuées dans le fleuve, qui engendraient des niveaux considérablement élevés de nitrates dans la Meuse (ce qui affectait le captage de l'eau en aval pour les installations de production d'eau potable). La présence de nitrates et de composés déjà biodégradables a orienté le choix vers le traitement des eaux usées. Le traitement au point de rejet a été choisi du fait des limitations d'espace (manque d'espace) et car il offrait une solution intégrée pour toutes les eaux usées du site. La station d'épuration (STEP) choisie comprend une approche en quatre étapes impliquant : une dénitrification primaire des nitrates, une dénitrification de l'azote Kjeldahl, une dénitrification secondaire, et une décantation. STEPLa STEP présente une capacité hydraulique de 4500 m³/h et est conçue pour traiter une charge de 235 kg de nitrates/h, 800 kg d'azote Kjeldahl /h et 5600 kg de DOC/h. A sa construction en 1978, il s'agissait de la plus grande installation industrielle de traitement de eaux usées en Europe.

L'utilisation de la STEP a permis une réduction massive de la charge polluante, ce qui a satisfait les autorités locales et les exploitants de l'eau. Cependant, la mise en place de la STEP n'a quasiment pas affecté l'exploitation des productions étant donné que les opérateurs/ la direction de l'installation estimaient pas que la responsabilité des eaux usées ne leur incombait pas. Ce problème a été reconnu au milieu des années 80 avec l'introduction de campagnes d'information et de systèmes de comptabilité permettant d'assigner les coûts d'exploitation de la STEP aux centrales individuelles. Ces systèmes ont permis de sensibiliser les opérateurs aux conséquences de leur comportement sur l'environnement aquatique et ont permis une réduction des eaux usées et l'élimination des flux parallèles concentrés. Enfin, l'évacuation vers l'eau de surface a été réduite d'environ 75%.

Entreprise B. La stratégie de l'Entreprise B pour la réduction des eaux usées était assez différente dans les années 70. L'un des facteurs décisifs vient du fait que la charge polluante était surtout constituée d'hydrocarbures, ce qui élargit le champ des traitements possibles. La réticence de la direction envers le traitement biologique et l'absence de limitations d'espace sur le site ont orienté la décision vers le choix d'une stratégie basée sur l'installation. Cette stratégie comportait des mesures intégrées au procédé, un traitement parallèle des flux et des actions de sensibilisation des opérateurs à l'environnement, comme par exemple :

- * Des mesures effectuées sur des évacuations spécifiques de l'installation : rapports périodiques, feedback des tendances fourni aux opérateurs et à la direction, contrôle des provisions, allocation interne des coûts d'évacuation
- * Communication active avec tout le personnel
- * Investissements dans des mesures techniques : strippage des composants volatils au niveau du traitement parallèle associé à la récupération ou l'incinération, réutilisation des condensats du procédé, exclusion des solvants.

Cette stratégie a permis une réduction continue de la charge de polluants évacuée, ainsi qu'une réduction de 60% de l'utilisation d'eau. Une installation biologique de traitement des eaux usées a enfin été construite en 1995. La STEP présente une capacité hydraulique de 1 000 m³/h et est conçue pour traiter

une charge de 6 kg de nitrates/h, 800 kg d'azote Kjeldahl /h et 15 kg de DOC/h. Le rendement global de la STEP est d'environ 70 %. La conception de la STEP offre la possibilité de réutiliser les effluents.

Conclusion: Comme le montrent les deux figures ci-dessus, les deux stratégies ont permis une réduction très importante des évacuations de polluants dans l'environnement aquatique, même si le volume de production a augmenté significativement au cours de cette période. Globalement, l'évacuation relative des polluants vers l'eau de surface représente 1 à 2 % de ce qu'elle était en 1970. Les deux entreprises ont obtenu ces réductions en utilisant des mesures techniques et des influences d'organisation différentes. Ces différences ont mené à la construction, pour l'entreprise A, d'une STEP d'une capacité de 1 000 000 EP et pour l'entreprise B, de 40 000 EP. Les coûts d'investissement respectifs s'élèvent à $88 \cdot 10^6$ ECU et à $41 \cdot 10^6$ ECU (niveaux de prix des projets civils en 1995).

Ces coûts démontrent clairement l'avantage de l'échelle pour l'installation de traitement de l'entreprise A. Cependant, l'approche de l'entreprise B a permis à l'important capital d'investissement d'être repoussé à plusieurs années, ce qui offre des avantages économiques considérables. La réduction à la source des charges polluantes dans l'entreprise A pourrait engendrer une surcapacité de la STEP qui ébranlerait l'investissement de capital.

L'approche de traitement au point de rejet de l'entreprise A est plus vulnérable aux variations des situations économiques. La sensibilisation à l'environnement n'ayant pas été entièrement intégrée aux systèmes de gestion, l'augmentation des niveaux de production dans l'entreprise B a fait stagner les quantités évacuées (moins réduites).

Les différences d'approche découlent également des différences de systèmes de gestion. Une approche préventive n'étant efficace que si tout le personnel s'implique dans les objectifs de l'entreprise, tout le personnel doit être conscient des éventuelles conséquences négatives de son comportement envers l'environnement. Dans le cas de l'entreprise B la communication, qui a influencé le cours des choses, a été un des éléments importants ayant permis la réduction des eaux usées. Depuis cette période du milieu des années 70, les problèmes environnementaux ont été abordés et gérés dans toute l'organisation.

Dans le cas de l'entreprise A, l'exploitation de la STEP a été confiée à un organisme spécifique responsable du traitement approprié des toutes les eaux usées provenant de nombreuses centrales. La direction de la STEP a signé des contrats de qualité et de quantité d'eaux usées avec les centrales individuelles. Au cours des premières années, l'existence de ce contrat signifiait qu'il n'y avait aucune raison motivante de réduire les flux d'eaux usées. Les opérateurs avaient l'impression que la responsabilité de la réduction des évacuations d'eau incombait à l'opérateur de la STEP. Par conséquent, on observait une faible prise de conscience du lien entre les activités quotidiennes de la centrale et l'évacuation d'eaux usées vers l'eau de surface.

Plus tard, les coûts d'exploitation de la STEP ont été attribués aux centrales individuelles et l'évacuation des eaux usées est donc devenue un paramètre économique. Par conséquent, les membres de direction des centrales ont pris conscience des problèmes liés aux eaux usées, ce qui engendra l'application de mesures parallèles rentables. La question des eaux usées fut alors réintroduite au niveau des zones de travail. Dans le même temps, la prise de conscience des problèmes d'environnement a également été stimulée par d'autres méthodes, comme par exemple la mise en relation des résultats en matière d'environnement et du paiement.

Résumé : Ces descriptions d'approches de réduction des émissions vers l'eau de surface montrent que :

- * les mesures techniques et les méthodes de gestion sont aussi importantes les unes que les autres en matière de réduction des évacuations vers l'eau de surface
- * le choix d'une stratégie en particulier est régi par des considérations locales, en prenant en compte les exigences des autorités compétentes. Ainsi, la réduction des eaux usées diffère d'un cas à l'autre. Cependant, le cas de l'entreprise A démontre que la réduction des émissions basée sur le seul traitement au point de rejet peut être une opération moins rentable.
- * la prise de conscience des conséquences négatives du comportement sur l'environnement (aquatique) est une des méthodes principales de réduction des émissions.

ANNEXE VI : UTILISATION DES CATALYSEURS DANS L'INDUSTRIE

[InfoMil, 2000 n°83]

Le passage de l'idée d'un produit chimique au processus de production nécessite plusieurs étapes. En plus des critères propres au produit lui-même, la production d'un produit chimique doit satisfaire à des critères économiques ainsi qu'à des critères ayant trait à la santé humaine et à l'environnement. Le rôle des catalyseurs est essentiel à la satisfaction de ces critères.

Les catalyseurs sont des composés qui améliorent le taux de réactivité dans les réactions chimiques. On considère essentiellement qu'un catalyseur est censé former un composé intermédiaire avec quelques-uns des réactifs afin de former le produit désiré. Dans l'ensemble, un catalyseur ne change pas de structure chimique avec le temps. Les catalyseurs sont utilisés dans quasiment tous les procédés de production chimique. La composition d'un catalyseur varie selon le produit lui-même et le procédé utilisé. Voici quelques exemples appliqués à l'industrie :

Exemples de catalyseurs dans l'industrie chimique		
Procédé	Catalyseur	Exemple
Condensation de Friedel-Crafts	AlCl ₃	Polymères
Hydrogénation	Pt, Pd, Ni	Saturation des hydrocarbures Production de graisses à base de pétroles
Procédé Oxo	Co	Oxoalcools
Oxychlorination	Cu	Dichloréthane
Réactions Ziegler Natta	TiCl ₄ + aluminium alkylchloride FeCl ₃	Polymères stéréo particuliers

Pour certains procédés, des composés ayant une influence indirecte sur le taux de réactivité sont (également) utilisés, par exemple des catalyseurs de transfert de phase. Dans la production de polycarbonates, des composés azotés sont utilisés pour le transport des produits de condensation (chlorure d'hydrogène) depuis la phase de dissolution jusqu'à la phase aqueuse. De façon traditionnelle, les catalyseurs sont catalogués en systèmes homogènes ou hétérogènes, avec les caractéristiques suivantes :

Catalyseurs homogènes	Catalyseurs hétérogènes
Présent dans la même phase (gazeuse ou liquide) que les réactifs.	Présent dans une phase différente que celle des réactifs.
Donne une opportunité de variation entre les niveaux de produits.	Un seul niveau de produit possible.
Suit généralement des équations de taux d'ordre 1 par rapport au taux de concentration du catalyseur.	
Soit intégré au produit, soit évacué par un lavage (à l'eau) (résultant le plus souvent d'un écoulement des eaux usées).	

Aspects environnementaux. Le tableau suivant présente quelques facteurs d'émission et compare l'utilisation des catalyseurs homogènes et hétérogènes pour une production combinée de styrène monomère et d'oxyde de propylène.

Facteurs d'émission de substances caustiques (uniquement) dans la production de styrène monomère/oxyde de propylène *							
Usine		Facteur d'émission					
No.	Capacité (kt/an)	Catalyseur homogène			Catalyseur hétérogène		
		Catalyseur (kg/tonne)	DCO (kg/tonne)	flux (m ³ /tonne)	Catalyseur (kg/tonne)	DCO (kg/tonne)	flux (m ³ /tonne)
A	590 / 227	0,11	No data	0,208			
B	390 / 165				pm	no data	0,576
C	683 / 298				pm	58	0,498
D	640 / 285	0,14	90	0,356			

* Les facteurs renvoient à la production totale de SM et d'OP

Les chiffres du tableau ci-dessus montrent que les substances caustiques seront contaminées par un montant négligeable de catalyseur (jusqu'à 120 tonnes par an) et par 30 à 60 tonnes de sous-produits

(exprimés en DCO). Ces montants ne peuvent pas être directement libérés dans les eaux de surface et un traitement spécial est nécessaire.

Dans le cas de l'usine A, les substances caustiques sont injectées dans un puits profond (ceci est considéré comme une solution préservant l'environnement par les autorités compétentes aux Etats-Unis). Dans tous les autres cas, des techniques sont utilisées pour réduire la pollution (en particulier la charge de DCO). Dans le cas de l'usine D, une attention toute particulière est faite à l'évacuation du catalyseur des eaux usées. Au final, les substances caustiques traitées sont neutralisées et libérées dans les eaux de surface.

Les substances caustiques des usines C et D sont incinérées. Dans le cas de l'usine qui utilise un catalyseur homogène (usine D), un nettoyage supplémentaire des gaz de combustion est nécessaire (un brossage humide sous pH acide). La canalisation du système de récupération est traitée en utilisant une résine sélective d'échange ionique.

Les échangeurs d'ions régénérés sont apportés à une société spécialisée dans la récupération du catalyseur. L'efficacité globale de l'évacuation du catalyseur est approximativement de 95 %. Dans le cas de l'usine D, les 5 % restant correspondent à une évacuation annuelle de 7 tonnes de catalyseur.

Les usines qui utilisent un catalyseur hétérogène ont besoin de réactiver périodiquement le catalyseur avec de la vapeur. Le condensé est traité dans une usine de traitement des eaux usées.

Sélection du catalyseur. Pour chaque procédé de production, le catalyseur est choisi en utilisant des critères de qualité (brute) du produit, de sécurité, selon les conséquences possibles sur la santé humaine et l'environnement, et bien sûr selon des critères économiques. Ces critères sont interdépendants. Par exemple, la consommation d'énergie influe sur les coûts de production ainsi que sur l'environnement (effet de serre). De même pour la production de déchets. Dans les derniers cas, les aspects économiques et environnementaux se renforcent l'un l'autre. Le problème de la disponibilité du catalyseur préféré est également important. De nos jours, la plupart des catalyseurs sont brevetés et les sociétés qui utilisent un catalyseur breveté doivent payer une commission au dépositaire du brevet. Dans certains cas, les brevets sont utilisés par les sociétés pour des objectifs stratégiques, ce qui signifie parfois que certains catalyseurs sont rendus indisponibles aux autres sociétés.

Conclusion. Le choix d'un catalyseur n'est qu'une des étapes à prendre en compte dans l'établissement d'un procédé de production. Les catalyseurs sont importants dans l'optimisation des conditions du procédé. Dans l'autre sens, un catalyseur peut provoquer des effets nuisibles à l'homme ou à l'environnement. Cela est particulièrement le cas pour les catalyseurs homogènes. Des mesures supplémentaires sont nécessaires afin de réduire ces effets nuisibles.

ANNEXE VII : ACTIVITES EN RELATION AVEC L'ENVIRONNEMENT, LA SANTE ET LA SECURITE AU SEIN D'UNE UNITE DE PRODUCTION

Différentes étapes de projet peuvent être identifiées dans le développement, l'ingénierie et la construction d'une usine chimique. Pendant ces phases, plusieurs activités en relation avec l'hygiène, la sécurité et l'environnement (HSE) sont exigées selon la nature du processus, les exigences des autorités, les politiques de l'entreprise, les informations disponibles concernant le processus et l'emplacement du site. Les risques pour l'environnement des usines varient, c'est pourquoi le travail exigé au cours des différentes étapes de développement, et donc des activités HSE, diffère d'un projet à l'autre. Ce texte décrit certaines directives générales pour la gestion du projet qui serviront à définir et à gérer les activités HSE pendant les phases du projet. Le développement, l'ingénierie et la construction d'une usine de production sont divisés en huit phases, chacune d'elles ayant des activités spécifiques (voir tableau ci-dessous). Bien que les phases soient séparées, elles sont liées et servent de points de décision logiques pour la continuité du projet [Institut Finlandais de l'Environnement, 1999 n°62].

Phase	Cible	Données de base pour le chantier	Séquence de travail	Activités HSE pendant la phase
Recherche	Possibilité approbation	<ul style="list-style-type: none"> - Innovation - Etude de marché, évaluation - Réactions clientèle 	<ul style="list-style-type: none"> - Etudes de laboratoire - Fonctionnement d'essai - Fonctionnement usine pilote 	<ul style="list-style-type: none"> - Données de sécurité des produits chimiques - Analyse matrice de réaction - Spécifications matériel dangereux - Analyse préliminaire du cycle de vie
Avant-projet	Approches techniques	<ul style="list-style-type: none"> - Mécanismes de réaction - Informations sur les catalyseurs - Données alternatives du site - Politique HSE de l'entreprise - Matériaux de construction 	<ul style="list-style-type: none"> - Développement des schémas - Dimensionnement conceptuel de l'équipement - Développement d'alternatives de l'usine pilote - Evaluation du site 	<ul style="list-style-type: none"> - Optimisation conceptuelle de l'énergie - Minimisation conceptuelle des déchets - Etude de l'impact environnemental - Analyse des conséquences - Analyse préliminaire des risques - Analyse des problèmes potentiels - Principes pour systèmes de secours / lutte contre les incendies - Analyse du cycle de vie du produit
Conception de base	Solution technique	<ul style="list-style-type: none"> - Base pour la conception - Spécification alimentation/produit - Dessins préliminaires de flux - Informations sur le site - Exigences HSE 	<ul style="list-style-type: none"> - Optimisation du processus - Développement automatisé/ de l'usine pilote - Spécifications/dimensionnement de l'équipement - Développement de l'usine pilote 	<ul style="list-style-type: none"> - Optimisation de l'énergie - Minimisation des eaux usées - Minimisation des déchets - Evaluation du niveau sonore - Estimation préliminaire d'émissions - Etude d'opérabilité et de risques - Spécifications du système de secours / lutte contre les incendies - Révision de l'analyse du cycle de vie

Phase	Cible	Données de base pour le chantier	Séquence de travail	Activités HSE pendant la phase
Ingénierie détaillée	Conception finale de l'usine	<ul style="list-style-type: none"> - Plan du projet - Dessins de flux - Equilibre matériel/énergie - Dessins PI, taille des équipements - Plan préliminaire du terrain 	<ul style="list-style-type: none"> - Conception finale de l'usine - Conception des systèmes d'utilité - Conception du système de contrôle - Conception de l'équipement 	<ul style="list-style-type: none"> - Révision finale de l'énergie - Révision finale des eaux usées - Révision finale du niveau sonore - Estimation des émissions - Analyse des erreurs d'action - Conception du système de secours / lutte contre les incendies
Construction	Construction de l'usine	<ul style="list-style-type: none"> - Conception détaillée - Données de conception de l'équipement - Données du fabricant de l'équipement - Dessins PI, taille des équipements 	<ul style="list-style-type: none"> - Achat de matériel et équipement spécifiques - Activités de construction - Inspection du chantier - Formation des opérateurs 	<ul style="list-style-type: none"> - Spécifications HSE pour l'achat et l'inspection de matériel et équipement - Plans d'urgence - Modes d'emploi pour un fonctionnement sûr - Formation du personnel - Surveillance du chantier
Mise en service	Approbation de la construction	<ul style="list-style-type: none"> - Conception de l'usine existante - Documents - Conditions d'homologation 	<ul style="list-style-type: none"> - Vérification de la conception et du chantier - Homologation - Formation des opérateurs 	<ul style="list-style-type: none"> - Formation du personnel d'entretien et des opérateurs - Formation aux procédures d'urgence et de lutte contre les incendies pour les opérateurs - Test des systèmes de secours / lutte contre les incendies
Démarrage	Démarrage de la production	<ul style="list-style-type: none"> - Modes d'emploi - Procédures de sécurité 	<ul style="list-style-type: none"> - Amener l'usine en conditions de fonctionnement 	<ul style="list-style-type: none"> - Révision des modes d'emploi - Révision des procédures de sécurité
Test de performance	Approbation finale de l'usine	<ul style="list-style-type: none"> - Garanties de performance 	<ul style="list-style-type: none"> - Test de performance - Vérification de la qualité du produit 	<ul style="list-style-type: none"> - Vérification de l'utilisation d'énergie - Vérification de la quantité/qualité des eaux usées - Vérification des émissions - Audit environnemental

Tout en étant d'accord avec cette démarche point par point pour un projet de développement industriel, le CEFIC a fait quelques commentaires supplémentaires, notamment :

- * Toutes les analyses de marché, économiques et financières, s'affinent au cours du développement du projet.
- * Une estimation du coût d'investissement est réalisée à chaque étape avec chaque fois plus de précision.
- * La sélection du site et la capacité de production sont des étapes importantes qui ont des conséquences évidentes sur l'environnement.

- * Un projet industriel a généralement des conséquences sociales (emploi, développement de carrière par exemple) qui doivent être traitées.
- * L'analyse de cycle de vie n'est pas courante pour les produits de COGV.
- * Au cours du développement du projet les étapes doivent coïncider avec les procédures permises par les Etats Membres.
- * Certaines étapes ne sont pas appropriées lorsque le procédé est acheté à un concédant de brevet plutôt que développé internement.

1. Phase de l'avant-projet

L'avant-projet développe et évalue les approches techniques alternatives d'une usine de production et justifie le travail de développement supplémentaire nécessaire au projet. L'avant-projet peut aussi étudier les différents emplacements de l'usine, spécifier les exigences techniques du projet (par exemple en matière d'alimentation et de qualité du produit, de traitement des eaux usées et des déchets, d'évaluation des différents matériaux pour la construction de l'usine) et examiner les itinéraires possibles pour le développement ultérieur de l'usine. La phase d'avant-projet prépare finalement un ordre de grandeur d'estimation de l'investissement et des frais d'exploitation en indiquant les économies préliminaires du projet. Les informations de contribution à l'avant-projet peuvent être déterminées par des activités de recherche/développement, et peuvent inclure des sources telles que les propriétaires de brevet, des informations provenant des unités opérationnelles ou des informations provenant de sources littéraires en général. L'information de contribution de l'avant-projet doit incorporer la chimie de base du procédé, y compris les mécanismes complets de réaction, les cinétiques et thermodynamiques de réaction au sein du procédé, les propriétés physiques des courants du procédé, les méthodes pour les estimations VLE et les informations de base des matériaux applicables à la construction de l'usine.

Optimisation conceptuelle de l'énergie. La phase de l'avant-projet comprend la synthèse du diagramme préliminaire de flux du procédé. Pendant la synthèse plusieurs approches possibles du schéma peuvent être analysées. Ce travail de développement donne au propriétaire du projet une bonne opportunité d'identifier et d'ajuster l'impact que l'usine aura sur l'environnement et permet aussi de diriger le travail de conception de façon à répondre à tous ses besoins. Le développement de l'équilibre d'énergie donnera au propriétaire du projet la possibilité d'étudier la consommation d'énergie ou la production d'énergie et lui donnera aussi la chance d'optimiser le procédé pour plusieurs approches alternatives de conception. Au stade de l'avant-projet, il faut trouver les principes principaux pour l'utilisation ou la production d'énergie et étudier comment les systèmes d'utilité sur des chantiers alternatifs peuvent être le mieux adaptés au nouveau projet. Il n'est pas nécessaire de développer le système détaillé de récupération d'énergie pour l'usine de production comme un excellent réseau d'échangeur de chaleur. En termes de technologie d'intégration de procédé il faut préparer les courbes composites et une courbe composite complète pour les approches séparées des procédés alternatifs pour soutenir l'analyse d'énergie.

Minimisation conceptuelle des déchets. Vous trouverez ci-dessous une liste des différentes techniques pour minimiser les déchets au sein d'une unité de production. Pendant la phase de l'avant-projet il est important d'étudier toutes les approches alternatives possibles pour une minimisation optimale des déchets, mais la liste peut être utilisée au cours de toute la conception.

Réduction de la source des déchets : Contrôle de la source, remplacement d'entrée, reformulation du produit, modification de la technologie, bonnes pratiques d'entretien.

Recyclage (sur place / hors site) : Reconception du procédé, réutilisation des ingrédients, substituts efficaces, produits de récupération utilisables, régénération.

Traitement des déchets : Conception du procédé, modifications du procédé, changements d'équipement, conservation de l'énergie.

Impact sur l'environnement et Evaluation de l'impact sur l'environnement (EIE). Dans l'Union européenne, une Evaluation de l'impact sur l'environnement (EIE) spéciale est exigée pour les nouvelles grandes usines chimiques ou pour les améliorations majeures conformément aux critères spécifiés. L'EIE couvre tous les aspects environnementaux d'une usine de production. Ce type de travail doit être fait conformément aux exigences des autorités. Les exigences pour cette évaluation spécifient à quel moment il faut faire une EIE et quelles sont les informations qu'elle doit contenir. Dans le cas où une EIE est exigée, l'étude couvrira tout l'impact sur l'environnement que l'usine peut avoir. En outre, l'étude environnementale doit normalement couvrir les approches alternatives et au moins l'alternative de non-construction de l'usine.

Principes pour les systèmes de secours / lutte contre les incendies. A ce stade, nous incluons normalement les rubriques suivantes dans l'étude :

- * exigences des autorités devant être suivies
- * calcul préliminaire du besoin d'eau en cas d'incendie
- * enquête préliminaire sur la source d'eau en cas d'incendie
- * estimation préliminaire de l'équipement d'extinction
- * estimation préliminaire de l'équipement de lutte contre l'incendie et du personnel de secours.

Analyses de danger et de risque. Le but principal de la réalisation d'analyses de danger et de risque pour les projets d'investissement est de trouver quels types d'accidents (incendies, explosions, dégagements de substances dangereuses pour la santé ou l'environnement, pertes majeures d'équipement ou de produit et cas de produit hors spécifications) sont possibles, et comment ils peuvent arriver. Sur la base des informations résultantes, des actions techniques et opérationnelles sont proposées, afin de prévenir les accidents, réduire leurs conséquences et les rendre moins probables.

D'autres analyses de danger et de risque sont :

- * trouver des créneaux d'informations
- * mettre la politique HSE (Hygiène- Sécurité-Environnement) en œuvre
- * revoir la conception
- * former le personnel (de conception et d'opération)
- * améliorer la qualité des procédures
- * préparer le matériel de formation
- * produire de la documentation pour les différents niveaux de la prise de décision du projet (y compris les autorités)
- * recueillir des informations pour la dissémination au public des risques/dangers (majeurs) d'accidents.

Les analyses de danger et de risque suivantes doivent être prises en compte au stade de l'avant-projet :

- * matrice de réaction
- * analyse de conséquences
- * analyse de danger préliminaire (cartographie des dangers ; méthodes alternatives)
- * indice Dow d'explosion et d'incendie (préliminaire).

Les méthodes pour faire ces analyses de risque sont décrites dans les manuels Neste d'analyse de risques. Pour l'indice Dow d'incendie et d'explosion nous appliquons la 6^{ème} édition (publiée par l'AICHE, Institut Américain pour les Ingénieurs Chimiques).

Analyse du cycle de vie du produit L'analyse du cycle de vie du produit doit être préparée à ce stade. En général l'analyse du cycle de vie d'un produit est un problème complexe. L'analyse couvre une évaluation d'utilisation de matière première, le rendement, la génération de déchets, la minimisation de déchets, la consommation d'énergie, l'utilisation du produit et l'élimination finale. Comme les technologies de fabrication et d'utilisation d'un produit peuvent varier et qu'il y a normalement plusieurs possibilités pour les matières premières, les analyses de cycle de vie sont complexes et donnent essentiellement des informations de type qualitatif.

2. Phase de conception de base

Optimisation de l'énergie. Pendant le stade de conception de base, l'optimisation de l'énergie avec la méthode d'analyse Pinch doit être faite pour couvrir l'unité de production et les systèmes d'utilité alimentant l'usine. L'optimisation des utilités doit être faite si possible conjointement à l'optimisation de l'énergie générale de l'usine. Une analyse à l'échelle du site donne la meilleure possibilité d'optimiser l'énergie totale nécessaire à l'usine. Une analyse à l'échelle du site demande une quantité considérable de travail d'expert et l'analyse doit être évaluée avant de commencer ce type de travail.

Minimisation des eaux usées. Pour la minimisation de la quantité d'eaux usées une technologie utilisant les principes de Pinch peut être appliquée. Les principes indiqueront la cible pour les quantités minimales d'eau fraîche et d'eaux usées. La technologie est décrite dans la littérature Pinch. Les principes décrits précédemment pour la minimisation des déchets peuvent également être pratiqués pour la minimisation des eaux usées.

Minimisation des déchets. Les mêmes principes mentionnés ci-dessus à la phase d'avant-projet pour la minimisation des déchets d'une unité de production sont applicables et aideront à trouver les méthodes correctes pour minimiser les déchets d'une usine de production.

Évaluation du niveau sonore. L'évaluation du niveau sonore sera revue pour vérifier les résultats sur les calculs de niveau sonore faits pendant l'EIE/EA.

Estimation préliminaire des émissions. Selon la nature de l'usine une estimation préliminaire des émissions de l'usine peut être faite. L'estimation doit couvrir le dioxyde de carbone, les COV, le SO₂, le NOx et autres, pour l'émission de composés volatils, toxiques, nauséabonds etc. spécifiques au procédé.

Spécification du système de secours / lutte contre les incendies. La spécification du système de secours / lutte contre les incendies sera faite conformément à la pratique générale d'ingénierie décrite dans les directives de conception.

Analyses de danger et de risques. A ce stade, le procédé a été sélectionné, l'emplacement a été décidé et la réflexion sur la conception est bien développée. Le procédé peut encore être soumis à des changements importants. Les diagrammes de flux du procédé sont habituellement disponibles. Le classement des unités (risque élevé, moyen ou faible) par rapport aux risques d'incendie, de toxicité et environnementaux sera fait avec des méthodes d'analyse de risque comme l'indice Dow d'Incendie et d'Explosion et l'indice d'Exposition aux Produits Chimiques. Les zones/stades/unités les plus critiques sont analysés au moyen de l'Étude sur les dangers et l'opérabilité (HAZOP) ou d'une autre méthode détaillée. Les résultats principaux de ces analyses serviront de base aux modifications de disposition et autres solutions de conception, grâce auxquelles les risques principaux du procédé ou du stockage pourront être minimisés ou éliminés. L'analyse fournit aussi une assistance pour décider où diriger une étude de risque détaillée.

Révision de l'analyse du cycle de vie du produit. Une révision est faite pour vérifier l'analyse du cycle de vie préparée au stade d'avant-projet.

3. Ingénierie détaillée

Révision finale de l'énergie. Pendant la phase d'ingénierie détaillée certains changements de conception peuvent survenir. Pour adapter le mieux possible la production/nécessité d'énergie, une analyse Pinch est refaite. Le but est de vérifier que la conception représente encore la conception optimale souhaitée. Si l'optimisation pendant la phase de conception basique a été faite avec une technologie d'intégration de procédé, normalement seuls des changements moindres sont nécessaires pour adapter la conception finale à une utilisation d'énergie optimale.

Révision finale des eaux usées. Pendant l'ingénierie détaillée la quantité et la qualité des différents courants d'eaux usées devraient être révisées pour vérifier les informations développées au cours des étapes de conception précédentes. Ces informations devraient couvrir tous les courants d'eaux usées que l'usine produira pendant la conception.

Révision finale des déchets. Pendant l'ingénierie détaillée une révision de la quantité et de la qualité des différents déchets devrait être faite afin de vérifier les informations développées pendant les étapes précédentes de la conception. Ces informations doivent couvrir tous les déchets que l'usine produira au cours de la conception.

Révision finale du niveau sonore. La révision finale du niveau sonore devrait être faite pour vérifier le calcul de niveau sonore fait pour l'EIE/EA. La révision est faite pour analyser les possibles changements nécessaires pour contrôler le niveau sonore.

Estimation d'émissions. L'estimation finale d'émissions sera faite en se basant sur les informations développées pendant l'ingénierie détaillée. L'estimation doit couvrir les composants évaporatifs spécifiés précédemment au paragraphe Phase d'Ingénierie de Base.

Conception du système de Secours / lutte contre les incendies. L'ingénierie détaillée finale pour le système de secours/lutte contre les incendies est faite selon les directives d'ingénierie détaillées.

Analyses de danger et de risque. A ce stade toutes les décisions principales de la conception ont été prises. Une mise au point précise est encore possible et la préparation du fonctionnement et des procédures spéciales demande une association d'informations sur les nuisances graves possibles. Des schémas IP bien conçus sont maintenant disponibles. Des études sur les dangers et l'opérabilité (HAZOP) pour les unités non couvertes auparavant sont maintenant réalisées. REMARQUE : Les HAZOP etc. devraient – au moins partiellement – être réalisées pendant la conception de base, si possible.

En se basant sur l'indice Dow d'Explosion et d'Incendie les unités sont réparties en trois classes. Au stade précédent d'ingénierie détaillée les études de danger suivantes sont proposées pour les différentes classes :

- * **Rang élevé** : Identification détaillée des dangers par l'Etude sur les dangers et l'opérabilité - HAZOP (ou Cartographie des Dangers) ; dans certains cas Analyse d'Erreurs d'Action pour analyser les erreurs humaines. Eventuel achèvement et au moins vérification / mise à jour de l'Analyse des Conséquences qui a été faite auparavant.
- * **Rang moyen** : Identification des dangers par Cartographie des Dangers (ou HAZOP). Analyse des conséquences

Au cours de l'étape d'ingénierie détaillée, les études de danger suivantes peuvent être évaluées :

- * **Rang élevé** : Identification possible des erreurs humaines critiques, avant de finaliser les procédures respectives (analyse d'erreurs d'action).
- * **Rang moyen** : analyse d'erreurs d'action
- * **Rang faible** : Un rapport d'expert sur les dangers principaux (de préférence déjà préparé à un stade précédent). HazOp ou analyse de problèmes potentiels.

Les changements nécessaires de la conception décidés sur la base des analyses de risque et de danger doivent être faits comme partie du travail d'ingénierie détaillée.

4. Phase d'achat / construction

Les fournisseurs de l'équipement et du matériel de l'usine sont sélectionnés pendant la phase d'achat. Il est évident que l'équipement et le matériel achetés doivent répondre aux exigences de sécurité, santé et environnement de l'usine.

Spécifications des exigences HSE pour l'achat de matériel et d'équipement. Tout l'équipement et le matériel doivent être achetés conformément aux spécifications écrites. Les spécifications de l'équipement et du matériel doivent être conformes aux exigences HSE de l'usine. Il faudra veiller spécialement au niveau sonore des machines, aux pratiques de maintenance de l'équipement et – dans le cas où l'équipement contiendrait des hydrocarbures évaporatifs – aux possibilités de minimiser les fuites.

Spécifications des exigences HSE pour l'inspection du matériel acheté. Neste a préparé les exigences générales pour l'inspection de matériel acheté et ces directives déterminent comment inspecter les exigences définies par les spécifications HSE.

Plans d'urgence. Des plans d'urgence seront préparés pour montrer comment les situations de perturbation seront organisées et menées.

Mode d'emploi pour un fonctionnement sûr. Le mode d'emploi pour un fonctionnement sûr sera préparé selon les informations et la documentation disponibles. Le manuel sera révisé conformément aux informations reçues par les fournisseurs de l'équipement etc.

Formation des opérateurs et du personnel de maintenance pour les pratiques de fonctionnement sûr. La formation des opérateurs et du personnel de maintenance commencera. Pendant la formation, les résultats des études de risque sont utilisés dans la préparation du matériel de formation et comme matériel direct de formation.

Surveillance de la sécurité du chantier. Chez Neste une pratique interne séparée couvre les aspects de sécurité sur le chantier. La même pratique est aussi utilisée pour surveiller la sécurité du chantier.

5. Phase de mise en service

Formation des opérateurs et du personnel de maintenance pour la maintenance sûre. Tous les opérateurs et le personnel de maintenance doivent être formés aux pratiques de maintenance sûre. Neste – comme la plupart des entreprises – dispose de procédures de formation et de directives écrites pour la maintenance sûre de tout l'équipement.

Formations des opérateurs aux procédures d'urgence et de lutte contre l'incendie. Chaque opérateur doit être formé aux pratiques de premiers secours et de lutte contre l'incendie.

Test des systèmes de secours et de lutte contre l'incendie. On vérifie la conformité de la construction par rapport à la conception. Pendant le test, le fonctionnement de tous les systèmes sera assuré et les solutions d'une probable conception « peu appropriée » seront aussi révélées.

6. Phase de démarrage

Le démarrage, principalement la première mise en marche, permet d'avoir beaucoup d'expérience sur la sécurité. Chez Neste nous essayons de recueillir cette expérience et réviser nos modes d'emploi et nos procédures de sécurité peu de temps après la mise en marche. Après la première mise en marche, nous mesurons et vérifions aussi le niveau sonore.

7. Test de performance

Après la mise en marche un test de performance peut être fait. Pendant ce test, en plus de la mesure de performance normale de production, on vérifie aussi la consommation d'énergie de l'usine, la génération et la qualité des eaux usées, la formation et la quantité de déchets et les émissions de l'usine. Comme dernière étape d'une nouvelle usine de production, un audit environnemental peut être réalisé. Ces audits sont proposés pour être réalisés conformément aux méthodes standard telles que ISO 14000 ou BSI 7700.

ANNEXE VII : SYSTÈMES DE CLASSIFICATION DES ÉTATS MEMBRES POUR LES POLLUANTS ATMOSPHÉRIQUES

A. Classification hollandaise pour les émissions atmosphériques

Le texte suivant est une traduction du Système Hollandais de Classification NeR.

3.2 Normes générales d'émissions

3.2.1 Substances extrêmement dangereuses

Certaines substances sont si dangereuses (pour l'environnement) qu'il ne devrait y avoir en principe aucune émission. De telles substances sont considérées extrêmement dangereuses. Pour les émissions de telles substances, il faudrait arriver à des émissions de niveau zéro, c'est-à-dire qu'aucune émission n'ait lieu. On appelle ceci la minimisation de rigueur (voir §2.3.7).

Pour des substances extrêmement dangereuses, aucun flux limite de masse ou norme d'émission ne s'applique mais c'est plutôt l'exigence de minimiser les émissions qui s'applique.

Une substance est classée comme extrêmement dangereuse en se basant sur la toxicité, la persistance et la tendance extrêmes à l'accumulation.

Substances extrêmement dangereuses

	Nom de la substance
	dibenzodioxine polybrominée
	dibenzofuranne polybrominé
	biphényle polychloré (BPC)
	dibenzodioxine polychlorée (PCDD)
	dibenzofuranne polychloré (PCDF)
	dibenzodioxine polyhalogénée
	dibenzofuranne polyhalogéné

3.2.2 Normes d'émissions pour les substances cancérigènes

Les substances cancérigènes peuvent être subdivisées en cancérigènes avec un niveau seuil - c'est-à-dire que les effets cancérigènes ne surviennent qu'au-delà d'une certaine dose - et cancérigènes sans niveau seuil.

Sur la base des informations sur les propriétés cancérigènes de plusieurs substances provenant de la CE et de Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) une liste de substances cancérigènes a été établie.

Cette liste a été complétée par la liste des substances utilisée dans le registre des substances dangereuses dans le cadre de la législation des conditions de travail et a été assortie de la liste des composants qui sont classés comme tels dans TA-luft (version 1986).

Pour les besoins du NeR les substances suivantes sont considérées cancérigènes : Substances avec classification EC :

- 1C « Cancérigène pour l'homme suite aux résultats de recherche épidémiologique », et
- 2C « Cancérigène pour l'homme suite à des tests chroniques effectués sur les animaux »

Substances avec classification CIRC :

- 1 « Cancérigène pour l'homme », ou
- 2A « Probablement cancérigène pour l'homme »

Les cancérigènes sont subdivisés en deux groupes dans le NeR : les cancérigènes avec une valeur seuil, où l'effet cancérigène ne survient qu'au-delà d'une certaine concentration, et les cancérigènes sans valeur seuil pour lesquels les effets cancérigènes peuvent survenir indépendamment de la dose.

Les cancérigènes sans valeur seuil sont classés selon la catégorie à laquelle ils appartiennent sur la base de leurs propriétés physiques/chimiques. Les substances cancérigènes sans valeur seuil sont classées dans l'une de ces trois classes suite à la concentration d'émissions qui introduit le risque d'un cas supplémentaire de cancer sur un million de gens.

classe	concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
C.1	<0,001
C0,2	$\geq 0,001$ et < 0,1
C0,3	$\geq 0,1$

Là où cette concentration n'a pas encore été déterminée, la même classification est utilisée comme dans TA-luft (1986).

Pour 2-nitropropane aucune de ces classifications ne peut être utilisée. Pour des raisons de sécurité, cette substance a donc été classée comme substance C.1.

Dans les années 80, des listes de substances ont été dressées dans divers cadres de politique pour lesquelles toutes les émissions dans l'air doivent être contrôlées vigoureusement, ce sont les prétendues substances de la Liste Noire. Ces substances de la Liste Noire ne sont qu'une partie de la politique formulée dans le NEPP (plan national de politique environnementale). Pour cette raison, elles ne sont pas incorporées comme telles dans le NeR.

Au niveau local les autorités peuvent évidemment adopter des points de départ pour leurs politiques afin de réduire aussi les émissions de telles substances aux moindres niveaux possibles.

Cancérigènes sans valeur seuil

Pour les cancérigènes sans valeur seuil aucune dose minimale n'a été fixée au-dessous de laquelle aucun effet cancérigène ne peut être attendu. Ici la minimisation de rigueur s'applique (voir §2.3.7)

Dans le cas de cancérigènes sans valeur seuil la règle de cumul s'applique ainsi que les considérations suivantes :

Classe C.1

Dans le cas d'un flux massique non traité de 0,5 grammes par heure ou plus, une norme d'émission de $0,10 \text{ mg}/\text{m}_0^3$ s'applique.

Classe C.2

Dans le cas d'un flux massique non traité de 5,0 grammes par heure ou plus, une norme d'émission de $1,0 \text{ mg}/\text{m}_0^3$ s'applique.

Classe C.3

Dans le cas d'un flux massique non traité de 25 grammes par heure ou plus, une norme d'émission de $5,0 \text{ mg}/\text{m}_0^3$ s'applique.

Substances cancérigènes (C1, C2 et C3)

	Nom de la substance*	Remarque	Classe
	Benzo(a)anthracène		C.1
	Benzo(a)pyrène		C.1
	Benzo(b)fluoranthène		C.1
	Benzo(j)fluoranthène		C.1
	Benzo(k)fluoranthène		C.1
	Béryllium et ses composants, calculés comme Be		C.1
	Composants du chrome (VI), calculés comme Cr		C.1
	Dibenzo(a,h)anthracène		C.1
2-	Naftylamine (+ sels)		C.1
2-	Nitropropane		C.1
	Sulfate de diéthyle		C.2
	Sulfate de diméthyle		C.2
	Oxyde d'éthène	voir : 1,2-époxyéthane	C.2
	Oxyde d'éthylène	voir : 1,2-époxyéthane	C.2
	Nickel et ses composants, calculés comme Ni		C.2
1,2-	Epoxyéthane		C.2
3,3-	Dichlorobenzidine (+ sels)	voir : 3,3'-dichloro-(1,1'-biphényl)	C.2
3,3'-	Dichloro-(1,1'-biphényl)		C.2
	Acrylonitrile	voir : propènenitrile	C.3
	Benzène		C.3
	Buta-1,3-diène		C.3
	Butadiène	voir : buta-1,3-diène	C.3
	Chloroéthène	voir : chlorure de vinyle	C.3
	Epichlorohydrine		C.3
	Hydrazine (+ sels)		C.3
	Propènenitrile		C.3
	Oxyde de propène	voir : 1,2-époxypropane	C.3
	Oxyde de propylène	voir : 1,2-époxypropane	C.3
	Chlorure de vinyle		C.3
1-	Chloro-2,3-époxypropane	voir : épichlorohydrine	C.3
1,2-	Dibromométhane		C.3
1,2-	Dichloroéthane		C.3
1,2-	Epoxypropane		C.3

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Un sous-ensemble des différents HAP a été classifié comme cancérigène sans valeur seuil et par conséquent est sujet à la minimisation de rigueur établie dans le NeR. Dans la pratique réelle, dans le cas de mesures ou d'exigences, plusieurs composés aromatiques "moins dangereux" sont inclus dans les analyses HAP.

Vous trouverez ci-dessous une liste de plusieurs HAP courants, leur classification et leurs analyses techniques habituelles.

Hydrocarbure aromatique polycyclique	NeR	EC/CIRC	NVN2816	remarque
Acénaphthène				e
Acénaphthylène				e
Anthracène	(sO.1)		oui	le
<i>Benzo(a)anthracène</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2A</i>	<i>oui</i>	<i>le</i>
<i>Benzo(a)pyrène</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2A</i>	<i>oui</i>	<i>ble</i>
<i>Benzo(b)fluoranthène</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2B</i>	<i>oui</i>	<i>be</i>
Benzo(b)fluoranthène				
Benzo(e)pyrène			oui	
Benzo(g,h,i)pérylène			oui	ble
<i>Benzo(j)fluoranthène</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2B</i>		
<i>Benzo(k)fluoranthène</i> Chrysène 1)	<i>C.1</i>	<i>2C/2B</i>	<i>oui</i> oui	<i>ble</i> le
Coronène			oui	
Dibenzo(a,e)pyrène		/2B		
<i>Dibenzo(a,h)anthracène</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2A</i>	<i>oui</i>	<i>e</i>
Dibenzo(a,h)pyrène		/2B		
Dibenzo(a,i)pyrène		/2B		
Dibenzo(a,j)anthracène			oui	
Dibenzo(a,l)pyrène		/2B		
Dibenzo(a,h)acridine		.../2B		
<i>7H-dibenzo-(c,g)carbazol</i>		.../2B		
3,6-diméthyl-phénanthrène			oui	
Fluoranthène			oui	ble
Fluorène				e
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène 1)		/2B	oui	ble
<i>3-méthyl-cholanthrène</i>		.../2B		
<i>5-méthyl-chrysène</i>		.../2B		
Naphthalène	O.2			l
Phénanthrène			oui	le
Pyrène			oui	e

remarque 1) : dans le document d'évaluation des critères HAP cette substance est mentionnée comme cancérigène (compte rendu RIVM 758474007)

Les composants mentionnés en *italique* sont cancérigènes conformément à l'Annexe A des exigences pour l'enregistrement de substances dangereuses, module 5 du système d'informations pour les substances toxiques à utiliser dans la législation s'appliquant aux conditions de travail, novembre 1991.

Légende pour les marquages de référence à côté des remarques :

b = HAP conformément à Borneff

l = HAP conformément aux Recommandations pour la Décontamination des Sols, 1988

e = HAP conformément à EPA

Cancérigènes avec une valeur seuil

Ce qui suit s'applique aux cancérigènes avec une valeur seuil :

*Amiante (classe sA.1)*¹

Dans le cas d'un flux massique non traité d'1,0 gramme par heure ou plus une concentration maximum d'émissions de 2 fibres par cm³ s'applique, correspondant à une norme d'émission de 0,10 mg/m₀³

Arsenic et ses composants (classe sA.1), calculé comme As

Dans le cas d'un flux massique non traité de 1,0 gramme par heure ou plus, une norme d'émission de 0,20 mg/m₀³ s'applique.

Cadmium et ses composants (classe sA.1), calculé comme Cd

Dans le cas d'un flux massique non traité de 1,0 gramme par heure ou plus, une norme d'émission de 0,20 mg/m₀³ s'applique.

Formaldéhyde (classe O.1)

Dans le cas d'un flux massique non traité de 0,10 kilogramme par heure ou plus, une norme d'émission de 20,0 mg/m₀³ s'applique.

Silice (dioxyde de silicone) (classe sA.1), en particulier cristoballite, tridymite et quartz respirable

dans le cas d'un flux massique non traité de 1,0 gramme par heure ou plus, une norme d'émission de 0,20 mg/m₀³ s'applique.

Quartz respirable

La silice (quartz) est souvent libérée pendant le traitement de matériel contenant du sable (explosion de pierre ou de brique, finition à l'abrasif de surfaces en béton, opérations de meulage etc.) Pour le quartz respirable une faible valeur MAC s'applique (0,075 mg/m³). Afin d'atteindre cette valeur au chantier, on utilise une évacuation d'air à la source ou une ventilation à haut volume. Dans ce dernier cas la règle s'applique de sorte que si la valeur MAC existe sur le chantier, l'air de ventilation déchargé réponde à la norme d'émission NeR. Une vérification par mesure de l'émission n'est pas nécessaire dans ce cas.

Si l'évacuation d'air à la source est utilisée, la concentration de quartz et autres silicates dans les gaz résiduels peut être plus élevée que les exigences indiquées. Dans ce cas un séparateur à poussières en fin de cycle et une vérification au moyen de mesures sont exigés (voir §3.7.2).

3.2.3. Normes d'émission pour les particules

Pour la catégorie particules aucune limite de flux massique n'a été déterminée à ce jour.

Pour les émissions de particules en général (indiquées comme catégorie S) la règle en vigueur détermine que les flux de gaz résiduels dans le cas d'un flux massique non traité inférieur à 0,50 kilogrammes par heure peuvent contenir un maximum de 50 mg/m₀³ de particules, et dans le cas de filtres en tissu, de filtres type métal ou des séparateurs de filtration similaires un maximum de 10 mg₀³. Dans le cas de petites sources de particules il peut être déraisonnable pour des raisons de rentabilité du coût de demander à ce que des mesures soient prises. Dans de telles situations les autorités compétentes peuvent écarter pour des raisons dûment établies les exigences de concentration.

Dans le cas d'un flux massique non traité supérieur ou égal à 0,5 kilogrammes par heure - en supposant que les paramètres de gaz résiduels le permettent - une application de séparateurs de filtration doit être envisagée. Dans ce cas une norme d'émission de 10 mg/m₀³ s'applique. Lorsque de tels séparateurs de filtration ne peuvent être utilisés en raison des paramètres spécifiques de gaz résiduels, en principe une norme d'émission de 25 mg/m₀³ s'applique. Si la Meilleure Technologie de Contrôle Disponible le rend nécessaire dans des situations spéciales pour des raisons dûment établies à partir de cette exigence, alors une valeur limite d'un maximum de 50 mg/m₀³ peut être stipulée.

Particules, catégorie S

Nom de la substance*	Remarques	Classe
Aluminium et ses composants		S
Benzyltributyl-ammonium 4-hydroxy-naphthalène-1-sulphonate		S
Borium et composants sous forme de particules		S
Composants du calcium, à l'exception de l'oxyde de calcium		S
Carbone noir		S
Graphite		S
Poussière de bois (particules <10 mm)		S
Oxyde de fer (Fe ₃ O ₄)		S
Composants du magnésium		S
Molybdène et ses composants		S
Polyméthylméthacrylate		S
Alcool polyvinyle		S
Fluorure de polyvinylidène		S
Ciment Portland		S
Dioxyde de silicone (amorphe)		S
Particules		S
Dioxyde de titane		S
Sable et autres composants silicone, à l'exception de cristalline et/ou composants fibreux		S
Zinc et ses composants, à l'exception du chromate de zinc et du chlorure de zinc (fumées)	4)	S
Stéarate de zinc		S
Zirconium	classification provisionnelle	S
Oxyde de zirconium	classification provisionnelle	S

* Pour les numéros CAS voir Annexe 4.5.

4) Les fumées sont définies ici comme vapeurs de métal condensées.

Sauf si explicitement indiqué par ailleurs dans un règlement spécial, les "particules" signifient des particules solides en suspension dans l'air. Voir §2.10 pour les détails.

Pour la classification des substances ou matériaux spécifiques, voir §3.2.4 et 3.2.5.

Dans les normes d'émission applicables aux particules il est indiqué que, dans le cas d'utilisation de séparateurs de filtration, une exigence de 10 mg/m₀³ peut être stipulée.

Dans le cas d'un flux massique non traité supérieur ou égal au flux massique limite - en supposant que les paramètres de gaz résiduels le permettent - une application de séparateurs de ce type doit être envisagée.

Séparateurs de filtration

Les séparateurs de filtration peuvent généralement être utilisés si le flux massique non traité (probablement après un pré-traitement) remplit les conditions suivantes :

température	< 250 °C pour filtres en tissu
	< 80 °C pour filtres de type métal
humidité relative	< 90 %
taille des particules (d _p)	> 0,1 µm

Dans ce cas les filtres doivent être conformes aux spécifications indicatives mentionnées ci-dessous (recherche NeR dans particules/Haskoning) :

charge de surface du tissu	1 - 2 m ³ /m ² .minute pour les filtres en tissu
charge de surface du tissu	1,3 m ³ /m ² .minute pour les filtres type métal
chute de pression sur filtre	70 - 80 mbar pour les filtres en tissu fin
(à travers le tissu)	15 -25 mbar pour les filtres en tissu épais
2,5	mbar pour les filtres en tissu très épais

40 mbar pour filtres de type métal

problèmes possibles associés à l'application : solution potentielle :

substances hygroscopiques	chauffage du tissu du filtre
substances visqueuses	encollage du tissu utilisé dans le filtre
danger d'explosion	conception sûre d'explosion du filtre

En cas de nécessité de pré-traitement du flux de gaz résiduels (par exemple par refroidissement) afin de permettre l'application de séparateurs de filtration ceci peut résulter en une rentabilité du coût moindre de ce dispositif si ce pré-traitement n'est pas intégré au contrôle d'émission d'autres substances ou matériaux.

3.2.4. Normes d'émission pour les substances inorganiques

Les substances inorganiques sont subdivisées en substances inorganiques à particules et en substances inorganiques vaporeuses².

Substances inorganiques particulières (Catégorie sA)

Dans le cas de substances inorganiques particulières la règle de cumul s'applique ainsi que les considérations suivantes :

Classe sA.1

Dans le cas d'un flux massique non traité de 1,0 gramme par heure ou plus, une norme d'émission de 0,20 mg/m₀³ s'applique.

Classe sA.2

Dans le cas d'un flux massique non traité de 5,0 grammes par heure ou plus, une norme d'émission de 1,0 mg/m₀³ s'applique.

Classe sA.3

Dans le cas d'un flux massique non traité de 25 grammes par heure ou plus, une norme d'émission de 5,0 mg/m₀³ s'applique.

Si pendant la purge de gaz résiduels les conditions physiques (pression, température) surviennent résultant en la présence des composants mentionnés ci-dessus en quantités substantielles sous une forme gazeuse ou vaporeuse, alors les concentrations applicables doivent aussi être appliquées au total de toutes les émissions particulières, gazeuses et vaporeuses. Ceci ne s'applique pas si des exigences séparées sont mentionnées dans la catégorie de substances inorganiques gazeuses et vaporeuses pour l'émission gazeuse et vaporeuse concernée.

² Une liste basique de substances inorganiques a été établie en complément à la liste du TA-luft (1) avec ces substances dont selon le Registre d'Emissions dans l'Air (ER-L), plus de 1000 kg par an sont émis dans l'atmosphère. Substances dont, selon l'"ER-L", des quantités inférieures à 1000 kg par an ont été enlevées de la liste pour l'instant.

Nom de la substance*)	Remarque	classe
Arsenic et ses composants, calculés comme As	cancérogène ¹⁾	sA.1
Cadmium et ses composants, calculés comme Cd	probablement cancérogène ¹⁾	sA.1
Cristoballite		sA.1
Fer pentacarbonyl		sA.1
Fibres céramiques		sA.1
Quartz, respirable (silice cristalline)		sA.1
Mercurure et composants de mercure inorganiques, calculés comme Hg		sA.1
Composants du platine, calculés comme Pt	3)	sA.1
Composants du rhodium, calculés comme	3)	sA.1
Rh		
Fibres de silice, spécialement cristoballite et tridymite, et quartz respirable	probablement cancérogène ¹⁾	sA.1
Fibres de laine minérale		sA.1
Thallium et ses composants, calculés comme Tl		sA.1
Tridymite		sA.1
Composants du vanadium, spécialement		sA.1
oxydes de vanadium, halides et		
sulphates, et vanadates, calculés comme V		
Argent et ses composants, calculés comme Ag		sA.1
Chlorure de chromyl		sA.1
Fibres de laine de verre		sA.1
Cobalt (fumées) et composés du cobalt, calculés comme Co	4)	
Fumées de cuivre, calculées comme Cu Plomb et composés du plomb inorganiques, calculés comme Pb 4)	Molybdate de plomb voir : plomb et ses composants	sA.1
		sA.1
Rhodium et ses composants (non solubles dans l'eau), calculés comme Rh	3)	sA.1
Sélénium et ses composants, calculés comme Se		sA.1
Fibres de laine de roche		sA.1
Tellurium et ses composants, calculés comme Te		sA.1
Antimoine et ses composants, calculés comme Sb		sA.1
Baryum et ses composants, calculés comme Ba		
Fluorure de calcium	9)	sA.1
Oxyde de calcium		sA.1
Chrome et ses composants, calculés comme Cr (sauf les composants Cr(VI) mentionnés dans §2.3.1.)		
Cyanures, calculés comme CN		sA.1
Fluorures, calculés comme F		sA.1
Fluorure	9) voir : fluorure de calcium voir : cyanures	
Ferricyanure de potassium		

Hydroxyde de potassium		
Cuivre et ses composants, calculés comme Cu, à l'exception des fumées de		
Cuivre		
Manganèse (fumées) et composants du manganèse, calculés comme Mn	4)	sA.1
Hydroxyde de sodium		sA.1
Palladium et ses composants, calculés comme Pd		sA.1
Platine et composants du platine		
non solubles dans l'eau, calculés comme Pt		sA.1
Tantalum	9)	sA.1
Etain et composants inorganiques de l'étain, calculés comme Sn		
Vanadium, alliages vanadium et carbure de vanadium, calculés comme V		sA.1
Yttrium	9)	sA.1
Oxyde d'yttrium	9)	sA.1
Chlorure de zinc (fumées)		sA.1
^{*)} Pour les numéros CAS voir Annexe 4.5. ¹⁾ Voir §3.2.2 ³⁾ Les exigences sont basées sur toutes les substances appartenant à ces classes, à moins que cela ne concerne que les émissions de substances non solubles dans l'eau, dans lequel cas une exigence comme mentionnée dans une classe qui est un nombre plus élevé devient applicable. ⁴⁾ Les fumées dans ce contexte signifient les vapeurs condensées de métaux. ⁹⁾ Classification provisionnelle		

Classification de particules de substances inorganiques

Les particules de substances inorganiques ont été classées en se basant sur la valeur MAC dans l'une des 3 classes suivantes :

Classe	Valeur MAC mg/m ₀ ³
sA.1	<0,1
sA.2 ≥ 0,1 et <0,5	
sA.3	≥ 0,5

Au cas où plus d'une valeur MAC s'appliquerait à un groupe de substances, c'est la valeur la plus faible qui fixera la norme. Bien que le système de classification ne reconnaisse pas de limite supérieure, les substances estimées inoffensives pourraient être considérées comme faisant partie de la catégorie « particules ». Ces substances doivent ensuite se conformer aux critères de la catégorie « particules, générale (S) ».

Les substances inorganiques suivantes ne seront pas considérées comme faisant partie de la catégorie sA.3 mais de celle de la classe S :

Nombre CAS	Substance
(..)	Aluminium et ses mélanges
(..)	Borium et mélanges sous forme de particule
(..)	Mélanges de Calcium
(1305-78-8)	A l'exception de l'oxyde de Calcium
(7782-42-5)	Graphite
(..)	Mélanges de Magnésium
(..)	Molybdène et ses mélanges
(..)	Ciment Portland
(..)	Sable et autres mélanges de Silicose
(..)	Exception faite des mélanges cristallins et/ou fibreux
(13463-67-7)	Dioxyde de Titane
(..)	Zinc et ses composés à l'exception du
(13530-65-9)	Chromate de zinc
(7646-85-7)	Chlorure de zinc (vapeur)

Classification des particules fibreuses

Ici le terme Fibre désigne : une particule d'une longueur excédant 5µm, une largeur de moins de 3µm et un rapport longueur/largeur de plus de 3:1. (Directives du conseil de l'Union européenne daté du 19 mars 1987; 87/217/EEC).

Les fibres céramiques et la laine de scorie doivent être placés à égalité avec les fibres de silice en fonction du danger qu'elles représentent; elles peuvent toutefois être classées dans la Classe des substances sA.1.

Dans les groupes de conditions de travail à risque, le danger que représentent les fibres de verre et la laine rocheuse est estimé à facteur 5 plus bas (Working with glass and rock wool, Ministry of Social Services and Employment, 1991). Pour les émissions de telles fibres il est cependant possible de mettre en application la réglementation des substances de classe sA.2.

Substances inorganiques gazeuses ou vaporeuses (Catégorie gA)

La règle cumulative ne s'applique pas aux substances inorganiques gazeuses ou vaporeuses.

Classe gA.1

Dans le cas d'un fluide massique non traité, pour chaque substance de 10 grammes ou plus par heure, une émission standard de 1.0 mg/m³ s'applique.

Classe Ga.2

Dans le cas d'un fluide massique non traité, pour chaque substance de 50 grammes ou plus par heure, une émission standard de 5,0 mg/m³ s'applique.

Classe gA.3

Dans le cas d'un fluide massique non traité, pour chaque substance de 300 grammes ou plus par heure, une émission standard de 30 mg/m³ s'applique.

Classe gA.4

Dans le cas d'un fluide massique non traité pour chaque substance de 5.0 kilogrammes ou plus par heure, une émission standard de 200 mg/m³ s'applique.

Valeur de référence pour la validité d'oxygène.

Pour les substances de la Classe gA4, dans le cas de vapeurs provenant d'incinération les conditions s'appliquent en conséquence sur 3 % de validité d'oxygène, et dans le cas d'une procédure d'émission elles s'appliquent aux conséquences de validité d'oxygène normal sous des conditions de procédures

typiques, excepté dans le cas où cela aurait été explicitement fourni autrement que dans une réglementation particulière.

Substances inorganiques gazeuses ou vaporeuses (gA1, gA2, gA3, gA4)

Nom de la substance*)	Remarque	Classe
Trihydrure d'arsenic (arsine)		gA.1
Chlorure de Cyanogène		gA.1
Dioxyde de chlore		gA.1
Trihydrure de phosphore (phosphine)		gA.1
Phosgène		gA.1
Diborane (B ₂ H ₆)	gA.1	
Cyanure d'hydrogène (HCN)		gA.2
Trifluore de borium		gA.2
Brome et ses mélanges, calculé HBr		gA.2
Gaz chlore (Cl ₂)		gA.2
Cyanure d'hydrogène (HCN)	référence : acide prussique	gA.2
Fluorite et ses mélanges, calculé HF		gA.2
Acide phosphorique		gA.2
Hydruure de germanium (GeH ₄)		gA.2
Tetrafluorure de silicium		gA.2
Tetrahydrure de silicium		gA.2
Iodure d'hydrogène	Classification provisoire	gA.2
Sulfure d'hydrogène		gA.2
Acide sulfurique		gA.2
Trichlorure de borium		gA.2
Trifluore d'azote		gA.2
Chlore et ses mélanges, calculé HCl		gA.3
Acide nitrique (brouillard)		gA.3
Tetrachlorure de silicium		gA.3
Trichlorosilane		gA.3
Hexafluore de soufre		gA.3
Dichlorure-dihydruure de silicium		gA.3
Ammoniac		gA.4
Oxyde nitrique, calculé NO ₂		gA.4
Oxyde de soufre, calculé SO ₂		gA.4

*) Pour les nombres CAS voir Appendice 4.5

Classification des substances inorganiques gazeuses ou vaporeuses (Catégorie gA)

Les substances inorganiques gazeuses ou vaporeuses sont classées en se basant sur la valeur MAC dans l'une des 3 classes suivantes :

classe	Valeur MAC mg/m ³
gA.1	<0,5
gA.2	≥0,5 et <3
gA.3	≥3

Selon le système de classification ci-dessus, l'ammoniaque doit être placée dans la classe gA.3. Cependant, pour des raisons pragmatiques, l'ammoniaque a été placée dans la classe gA.4. Dans de nombreuses situations, la meilleure technologie de contrôle disponible permet d'obtenir des émissions résiduelles qui sont en dessous de la fourchette allant de 30 à 200 mg/m³. Alors que l'on sait que dans une situation d'émission spécifique, il est possible d'obtenir une concentration inférieure à 200 mg/m³, des règlements spéciaux qui reflètent cet état de fait ont été établis. L'ammoniaque peut éventuellement être placée dans la classe gA.3 si des informations supplémentaires concernant la concentration résiduelle

qu'il est possible d'obtenir en utilisant la meilleure technologie de contrôle disponible, dans le cas de sources qui ne sont pas soumises aux règlements spéciaux, suggèrent une telle ligne de conduite.

Des oxydes de soufre et d'azote ont été placés dans la classe gA.4, sur la base des options techniques disponibles pour les réductions d'émission.

Le sulfure d'hydrogène a été classifié en tant que classe gA.2, sur la base des faibles concentrations auxquelles son odeur peut être détectée.

En attendant une classification formelle, les émissions d'acide sulfurique (7664-93-9) et d'acide phosphorique (7664-38-2) (brouillard) seront réglementées conformément à la classe gA.2, et les émissions d'acide nitrique (7697-37-2) (brouillard) conformément à la classe gA.3.

3.2.5. Normes d'émission pour les substances organiques

A l'Annexe 4.5, les substances organiques (catégorie O) ont été placées dans différentes classes, d'O.1 à O.3. Cette liste de substances organiques n'est pas exhaustive et, si nécessaire, des substances peuvent être ajoutées sur la base du système de classification indiqué dans les commentaires d'accompagnement.

Pour les diverses substances organiques, les normes d'émission suivantes s'appliquent. Dans ce cas, la règle de cumulation s'applique.

Directive sur les solvants

En raison de la directive de la CE sur les solvants, pour les émissions de substances organiques utilisées dans des procédés industriels spécifiques, des conditions séparées s'appliquent. Celles-ci ont été incorporées au décret sur les substances et les solvants organiques volatils. Ces conditions sont la priorité par rapport aux conditions du NeR. Une liste des activités affectées peut être trouvée à la Section 2.8.2.

En outre, des règlements spéciaux s'appliquent pour un certain nombre d'activités dans lesquelles des substances organiques pourraient être rejetées. Ceux-ci sont inclus à la Section 3.4. À la Section 2.8.4.6, il est indiqué comment ils doivent être appliqués.

Substances organiques gazeuses et vaporeuses

Classe gO.1

Dans le cas d'un débit massique non traité inférieur ou égal à 0,10 kilogrammes par heure, une norme d'émission de 20 mg/m³ s'applique.

Classe gO.2

Dans le cas d'un débit massique non traité inférieur ou égal à 2,0 kilogrammes par heure, une norme d'émission de 100 mg/m³ s'applique.

Classe gO.3

Dans le cas d'un débit massique non traité inférieur ou égal à 3,0 kilogrammes par heure, une norme d'émission de 150 mg/m³ s'applique.

Substances organiques gazeuses et vaporeuses (O1, O2, O3)

	Nom de la substance*)	Remarque	Classe
	Acétaldéhyde	référence : éthanal	O.1
	Acénaphthène		O.1
	Acénaphthylène		O.1
	Acroléine	référence : propénale	O.1
	Acide acrylique	référence : acide propénoïque	O.1
	Ester acrylique	référence : propénoate d'éthyle	O.1
	Ester méthylacrylique	référence : propénoate de méthyle	O.1
	Mélanges alcyne-plomb		O.1
	Aminobenzène		O.1
	Aminoéthane	référence: éthylamine	O.1
	Aminométhane	référence: méthylamine	O.1
sec-	Amylacétate		O.1
	Aniline	référence: aminobenzène	O.1
	Anhydride acétique		O.1
	Aziridine	²⁾ référence : éthylèneimine	O.1
	Chlorure de benzal	⁹⁾	O.1
	Benzo(g,h,i)pérylène		O.1
	Benzotrichlorure	⁹⁾	O.1
	Benzylbutylphthalate	⁹⁾	O.1
	Benzylchlorure		O.1
2,2-	Bis(4-hydroxyphényl)propane		O.1
	Bisphénol A	référence : 2,2 bis (4-hydroxyphényl)propane	O.1
	Bromodichlorométhane	⁹⁾	O.1
	Butylacrylate		O.1
	Caprolactame		O.1
	Chlorure de cétylpyridinium		O.1
	Chloroacétaldéhyde	référence : 2-chloroéthanal	O.1
	Acide chloroacétique		O.1
2↗	Chloroéthanal		O.1
	Chlorométhane		O.1
a-	Chlorotoluène	référence : benzylchlorure	O.1
	Chloroforme	référence : trichlorométhane	O.1
	Crésols	référence: méthylphénols	O.1
	Di(2-méthylpropyl)phthalate		O.1
1,2-	Diaminométhane	⁹⁾	O.1
2,4-	Dibromophénol	⁹⁾	O.1
1,2-	Dichlorobenzène		O.1
1,1-	Dichloroéthylène		O.1
	Dichlorophénol(s)		O.1
	Diéthylamine		O.1
	Diisobutylphthalate	référence: di(2-méthylpropyl)phthalate	O.1
	Diméthylamine		O.1
N,N-	Diméthylaniline		O.1
	Diméthylisopropylamine	⁹⁾	O.1
	Diméthylmercaptan	⁹⁾	O.1
	Dinonylphthalate		O.1
1,4-	Dioxane		O.1
	Distéaryldiméthylammonium bisulfate		O.1
	Distéaryldiméthylammonium méthosulfate		O.1
	Éthanal		O.1
	Éthylèneimine	²⁾	O.1
	Éthylacrylate	référence: éthyl propénoate	O.1
	Éthylamine		O.1
	Propénoate d'éthyl		O.1
	Phénanthrène		O.1
	Phénol		O.1
	Formaldéhyde	référence: méthanal; cancérigène certain	O.1
2↗	Furaldéhyde		O.1

	Furfural; furfurol	référence: 2-furaldéhyde	O.1
	Glyoxale		O.1
1,6-	Hexanediisocyanate		O.1
	Hexafluoropropène		O.1
	Hexaméthylènediisocyanate		O.1
	Isopropyl-3-chlorophényl carbamate	⁹⁾	O.1
	Isopropylphényl carbamate	⁹⁾	O.1
	Mercaptans	référence: thioalcools	O.1
	Méthacrylic méthylester	référence: méthyl-(2-méthyl)-propénoate	O.1
	Méthanal		O.1
2-	Méthoxyéthylacétate		O.1
	Méthyl-(2-méthyl)-propénoate		O.1
	Acrylate de Méthyl	référence : propénoate de méthyl	O.1
	Méthylamine		O.1
2-	Méthylaniline		O.1
	Méthylbromure		O.1
	Méthylchlorure	référence: chlorométhane	O.1
	Péroxyde de méthyl-éthyl-cétone		O.1
	Méthylphénols		O.1
	Méthylméthacrylate	référence: méthyl-(2-méthyl)-propénoate	O.1
	Propénoate de méthyl		O.1
	Acide fromique		O.1
	Nitrobenzène		O.1
	Composés organostanniques		O.1
	Acide péracétique		O.1
	Pipérazine	⁹⁾	O.1
	Acide propénoïque		O.1
	Propénal		O.1
n-	Propylamine	⁹⁾	O.1
	Pyridine		O.1
	Tétylhexylacrylate	⁹⁾	O.1
	Terphényle (hydrogène)		O.1
	Hydroperoxyde de butyle tertiaire (tbhp) (= 1,1- Hydroperoxyde de diméthyléthyle)		O.1
	Tétrachlorure de carbone	référence : tétrachlorométhane	O.1
1,2,3,4-	Tétrabromure de méthane		O.1
1,1,2,2-	Tétrachloroéthane		O.1
	Tétrachlorure de carbone	référence : tétrachlorométhane	O.1
	Tétrachlorométhane	³⁾	O.1
	Thioalcools		O.1
	Thiobisméthane	⁹⁾ ; référence : diméthyl-mercaptan	O.1
	Thioéthers		O.1
	Composés de l'étain	référence: composés organostannique	O.1
o-	Toluidine	référence: 2-méthylaniline	O.1
2,4,6-	Tribromophénol	⁹⁾	O.1
	Tribromométhane	⁹⁾	O.1
1,1,2-	Trichloroéthane		O.1
	Trichlorophénols		O.1
	Trichlorométhane		O.1
	Triéthylamine		O.1
	Triphénylphosphate	⁹⁾	O.1
	Xylénols	à l'exception de 2,4-xylénol	O.1
	Acétonitrile		O.2
	Ester d'alcool éthylène-oxyde-phosphate (un mélange de monomères, dimères et trimères C ₁₂ /C ₁₄)		O.2
6-	Acide aminohexanoïque (dimère)		O.2
6-	Acide aminohexanoïque (monomère)		O.2
6-	Acide aminohexanoïque (trimère)		O.2
i-	Acétate d'Amyle		O.2
n-	Acétate d'Amyle		O.2
	Anisole	⁹⁾ référence: méthoxybenzène	O.2

	Acide acétique		0.2
	Acétique méthylester	référence : méthylacétate	0.2
	Acétique ester vinyl	référence : acétate de vinyl	0.2
	Benzaldéhyde	⁹⁾	0.2
	Alcool benzylique		0.2
	Bicyclo(4,4,0)décane	référence : décahydronaphthalène	0.2
	Butanal		0.2
n-	Butanol		0.2
i-	Butanol		0.2
2-	Butanol		0.2
sec-	Butanol	référence: 2-butanol	0.2
3-	Butoxy-1-propanol		0.2
1-	Butoxy-2-éthylacétate		0.2
1-	Butoxy-2-propanol		0.2
2-	Butoxyéthanol		0.2
2- (2-	Butoxyéthoxy)-éthanol	⁹⁾	0.2
2- (2-	Butoxyéthoxy)-éthylacétate		0.2
	Butylalcool		0.2
n-	Butylaldéhyde	référence : butanal	0.2
	Butyl-diglycol	⁹⁾ référence : 2-(2-butoxyéthoxy)-éthanol	0.2
	Butyl-glycol	référence: butoxyethanol	0.2
	Glycolate de butyle	⁹⁾	0.2
	Acétate butylglycole	référence : 1-butoxy-2-éthylacétate	0.2
	Lactate de butyle		0.2
n-	Méthacrylate de butyle		0.2
n-	Butyraldéhyde	référence : n-butyraldéhyde	0.2
2-	Chloro-1,3-butadiène		0.2
	Chlorobenzène		0.2
	Chlorobenzènes	à l'exception de 1,2-dichlorobenzène	0.2
	2-Chloropropane		0.2
2-	Chloroprène	référence : 2-chloro-1,3-butadiène	0.2
	Cumène	référence : isopropyl benzène	0.2
	Cyclohexanol		0.2
	Cyclohexanon		0.2
	Décahydronaphthalène		0.2
	Décaline	référence : décahydronaphthalène	0.2
	Di(2-éthylhexyl)phthalate		0.2
1,4-	Dichlorobenzène		0.2
1,1-	Dichloroéthane		0.2
1,2-	Dichloropropane		0.2
	Diéthanolamine	référence : 2,2'-iminodiéthanol	0.2
	Diéthylbenzène (isomères:1,2-;1,3-;1,4)		0.2
	Diéthylcarbonate		0.2
	Éther butylique de Diéthylèneglycol	⁹⁾	0.2
	Éther monoéthylique de	⁹⁾	0.2
	Diéthylèneglycol		0.2
	Diéthylloxalate		0.2
1,1-	Difluoroéthène		0.2
1,3-	Dihydroxybenzène	⁹⁾	0.2
	Diisobutylcétone	référence : 2,6-diméthylheptane-4-on	0.2
	Diisopropylbenzène(s)		0.2
N,N-	Diméthylacétamide		0.2
	Diméthylaminoéthanol		0.2
2,4-	Diméthylphénol		0.2
N,N-	Diméthylformamide		0.2
2,6-	Diméthyl-heptane-4-on		0.2
	Diocetylphthalate	référence : di(2-éthylhexyl)phthalate	0.2
	Ether de Dipropylèneglycol monométhylque		0.2
	DOP	référence : di(2-éthylhexyl)phthalate	0.2
2-	Ethoxyéthanol		0.2
2-	Ethoxyéthylacétate		0.2
	Ethoxypropylacétate(s)		0.2

	a-hydroxypropionate d'éthyl		0.2
	Éthylbenzène		0.2
	Éthyldiglycol	⁹⁾ référence : éther diéthyléneglycol	0.2
		monoéthylique	
	Éther éthyléneglycol monoéthylique	référence : 2-éthoxyéthanol	0.2
	Ether éthyléneglycol monoéthylique	référence : 2-méthoxyéthanol	0.2
	Lactate d'éthyl	référence : ethyl-a-hydroxypropionate	0.2
	Silicate d'éthyl	⁹⁾	0.2
	Phénoxyéthanol		0.2
	Phénoxypropanol		0.2
	Alcool furfurylique	référence : 2-hydroxyméthylfurane	0.2
2-	Hydroxyméthylfurane		0.2
2,2'-	Iminodéthanol		0.2
	Isocumol	référence: n-propylbenzène	0.2
	Isoforon	référence : 3,5,5-triméthyl-2-cyclohexène-1-on	0.2
	Ether Iso-octyl/monyl-phényl-polyglycol (avec 5 unités d'oxyde éthylène)		0.2
	Isopropénylbenzène		0.2
	Isopropylbenzène		0.2
	Disulfure de carbone		0.2
	Mélange d'hydrocarbures, aromatiques		0.2
	Limonène		0.2
1-	Méthoxy-2-propanol		0.2
1-	Méthoxy-2-propylacétate	référence : méthoxypropylacétate(s)	0.2
2↗	Méthoxyéthanol		0.2
3↗	Méthoxyéthoxy éthanol		0.2
2↗	Méthoxypropanol		0.2
	Méthoxypropylacétate(s)		0.2
2↗	Méthoxypropylacétate	référence : méthoxypropylacétate(s))	0.2
5-	Méthyl-2-hexanone	référence : méthyl-isoamylcétone	0.2
1-	Méthyl-3-éthylbenzène		0.2
N-	Méthylacétamide		0.2
	Méthylacétate		0.2
	Méthylbenzène		0.2
	Méthylchloroforme	référence : 1,1,1-trichloroéthane	0.2
	Méthylcyclohexanone		0.2
	Méthylformiate		0.2
	Méthylglycol	référence : 2-méthoxyéthanol	0.2
	Méthylisoamylcétone	référence : 5-méthyl-2-hexanone	0.2
a-	Méthylstyrène	référence : isopropénylbenzène	0.2
	Méthyl tertibutyl éther (MTBE)	⁹⁾	0.2
	Éther méthylique formique	référence : méthylformiate	0.2
	Acétate d'éther Monoéthylique		0.2
1,2-	Pantanédiol	⁹⁾	0.2
	Perchloroéthylène	référence : tetrachloroéthylène	0.2
	Perchloroéthylène	référence : tetrachloroéthylène	0.2
	Huile végétale, sulfaté		0.2
1,2-	Propanédiol	⁴⁾	0.2
	Acide propanoïque		0.2
	Propanal		0.2
	Propionaldéhyde	référence : propanal	0.2
	Acide propionique	référence : acide propanoïque	0.2
n-	Propylacétate		0.2
n-	Propylbenzène		0.2
	Propylène glycol	⁴⁾ référence : 1,2-propanédiol	0.2
	Résorcinol	⁹⁾ référence : 1,3 dihydroxybenzène	0.2
	Huile de ricin éthoxylate (avec 15 unités d'oxide d'éthylène)		0.2
	Sorbitolhexaoléate, ethoxyle	⁹⁾	0.2
	Styrène	⁹⁾	0.2
	Tétrachloroéthylène		0.2
	Tétraéthyl-orthosilicate		0.2

	Tétrahydrofurane		0.2
1,2,3,4-	Tétrahydronaphtalène		0.2
	Tétraline	référence : 1,2,3,4-tétrahydronaphtalène	0.2
1,2,3,4-	Tétraméthyl benzène		0.2
1,2,3,5-	Tétraméthyl benzène		0.2
1,2,4,5-	Tétraméthyl benzène		0.2
	Toluène	référence: méthylbenzène	0.2
	Trichloroéthylène	référence : trichloroéthylène	0.2
1,1,1-	Trichloroéthane	³⁾	0.2
	Trichloroéthylène		0.2
	Triéthanolamine		0.2
	Triéthylène tetramine		0.2
	Triméthyl benzène		0.2
	Acétate de Vinyl		0.2
	Vinyl benzène		0.2
	Fluorure de Vinylidène	référence : 1,1-difluoroéthène	0.2
	Xylènes		0.2
2,4-	Xylénol	référence de 2,4-diméthylphénol	0.2
	Disulfure de carbone	référence : disulfure de carbone	0.2
	Pétrole		0.3
	Acétone	référence : propanone	0.3
	Acétylène	référence : éthyne	0.3
	Alcools d' Alkyl		0.3
	Éther acétique de butyl	référence : n-acétate de butyle	0.3
	Éther acétique		0.3
	Éther acétique d' éthyl	référence : acétate d' éthyle	0.3
	Essence (benzene)		0.3
1↖	Bromobutane		0.3
	Bromochlorométhane	⁹⁾	0.3
1↖	Bromopropane		0.3
tert-	Butanol	référence : 2-méthyl-2-propanol	0.3
2↖	Butanone		0.3
iso-	Acétate de Butyle		0.3
n-	Acétate de Butyle		0.3
	Butylstéarate	⁹⁾	0.3
	Chloroéthane		0.3
	Cyclohexane	référence : hydrocarbons, paraffinique	0.3
	Décaméthylcyclopentasiloxane (d5)	⁹⁾	0.3
	Alcool de diacétone	référence: 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone	0.3
	Éther dibutylique		0.3
2,2-	Dichloro-1,1,1-trifluoroéthane		0.3
1,2-	Dichloro-1,1,2-trifluoroéthane		0.3
1,2-	Dichloroéthylène		0.3
	Dichlorométhane		0.3
	Didodécylmaléate		0.3
	Éther diéthylique		0.3
	Diisobutène	référence : 2,4,4-triméthyl-1-pentène	0.3
	Éther diisopropylique	référence : 2-iso-propoxypropane	0.3
2,3-	Diméthylbutane		0.3
	Éther Diméthylique		0.3
1,2-	Éthanédiol		0.3
	Ethanol		0.3
	Ethanolamine		0.3
	Ethylène		0.3
	Éther	référence : éther diéthylique	0.3
	Acetate d' éthyle		0.3
	Éthylchlorure	référence : chloroéthane	0.3
	Ethylèneglycol	référence: 1,2-éthanédiol	0.3
	Éthylformiate		0.3
	Éthyl-méthyl-cétone	référence : 2-butanone	0.3
	Éthyne		0.3
	Glycérol	⁹⁾	0.3
	Gycol	référence : 1,2-éthanédiol	0.3
	Hexafluoroéthane	⁹⁾	0.3

	Hexaméthylcyclotrisiloxane(d3)	⁹⁾	0.3
4-	Hydroxy-4-méthyl-2-pentanone		0.3
	Isobutanol-2-amine		0.3
	Isobutène	référence : 2-méthylpropène	0.3
	Isobutylène	référence : 2-méthylpropène	0.3
	Isobutyl méthyl cétone	référence : 4-méthyl-2-pentanone	0.3
	Isobutylstéarate	⁹⁾	0.3
	Iso-décanol		0.3
	Iso-propanol	⁹⁾	0.3
2-	Isopropoxypropane		0.3
	Acétate d'Isopropyle		0.3
	Potassium oléate		0.3
	Tétrafluore de carbone	⁹⁾	0.3
	Hydrocarbures, paraffiniques		0.3
	Hydrocarbures, oléfiniques		0.3
	Mélange d'hydrocarbures, aliphatiques		0.3
	MEC	référence : 2-butanone	0.3
	Méthanol		
3-	Méthyl-2-butanone		0.3
4-	Méthyl-2-pentanone		0.3
2-	Méthyl-2-propanol	référence : alcool d'Alkyl	0.3
	Méthylcyclohexane	référence : hydrocarbures, paraffiniques	0.3
	Chlorure de Méthylène	référence : dichlorométhane	0.3
	Méthyl-éthyl-cétone	référence : 2-butanone	0.3
	Méthylisobutylcétone	référence : 4-méthyl-2-pentanone	0.3
	Méthylisopropylcétone	référence : 3-méthyl-3-butanone	0.3
2-	Méthylpropène		0.3
	Méthylpropylcétone	référence : 2-pentanone	0.3
n-	Méthyl-pyrrolidone		0.3
	MIBC	référence: 4-méthyl-2-pentanone	0.3
	Octafluoropropane	⁹⁾	0.3
	Octaméthylcyclotétrasiloxane(d4)	⁹⁾	0.3
	Liquide paraffinique		0.3
	Pentane	référence : mélange d'hydrocarbures, aliphatiques	0.3
	Penta-érythritol et acide gras C ₉ -C ₁₀ , éther de		0.3
2-	Pentanone		0.3
3-	Pentanone		0.3
	Pinènes		0.3
2-	Propanol	⁹⁾ ; référence: alcools d'alkyl	0.3
	Propanone		0.3
	Propénol		0.3
n-	Acétate de Propyle		0.3
i-	Huile de silicone		0.3
a-	Terpinol		0.3
	Tétrafluorométhane	⁹⁾	0.3
	Tridécanol (mélange d'isomères)		0.3
	Alcool de Tricétyl		0.3
	Trifluorométhane	⁹⁾	0.3
2,4,4-	Triméthyl-1-pentène		0.3
	Triméthylbromiate	⁹⁾	0.3
	White spirit	référence: mélange d'hydrocarbures, aliphatiques	0.3

⁸⁾ Pour les numéros de CAS, se reporter à l'annexe 4.5

²⁾ Dans le TA-luft, cette substance est classifiée comme C.2, mais en raison de la classification de la CE, elle a été classifiée comme non-cancérogène.

³⁾ Se reporter également au : décret concernant les substances qui nuisent à la couche d'ozone (livre des statuts 1992, 559), amendement en conséquence (Livre des statuts 1994, 149)

⁴⁾ Dans le TA-luft, cette substance a été classifiée comme O.3.

⁹⁾ Classification provisoire

Classification des substances organiques

Cette liste a été établie en complétant la liste du TA-luft avec ces substances pour lesquelles, selon l'enregistrement des émissions dans l'air (ER-L), l'émission dans l'atmosphère dépasse 1000 kilogrammes par an.

Ces substances n'ayant pas (encore) été individuellement classifiées pour le NeR, pour l'instant seules les substances qui avaient déjà reçu une classification dans le TA-luft ont été incluses, à l'exception du (benzène de) pétrole, des mélanges d'hydrocarbures aliphatiques (qui ont été classifiés comme O.3) et des mélanges d'hydrocarbures aromatique (classifiés comme O.2 en se basant sur leur teneur en benzène).

La classification des nouvelles substances organiques sera en principe entreprise selon le schéma de procédé suivant.

Figure 1 Schéma de procédé pour la classification des substances organiques

Commentaires sur les termes utilisés dans le schéma de procédé

(Probablement) cancérigène :

Se reporter à la Section §3.2.2

CMA :

Bien que la valeur CMA soit également déterminée en se basant sur d'autres éléments comme les effets sur la santé, elle est encore à l'heure actuelle un paramètre essentiel pour évaluer le degré de nocivité pour l'environnement.

La classification suivante peut être utilisée :

Classe	toxicité	Valeur CMA (mg/m ³)
O.1	élevée	<25
O.2	moyenne	≥25 et <500
O.3	limitée	≥500

Pour la classification des substances organiques pour lesquelles aucune valeur CMA n'a été établie, veuillez pour l'instant vous reporter à InfoMil.

Très toxiques, persistantes et avec une tendance à s'accumuler :

Les substances organiques présentant des risques extrêmement élevés pour l'homme et l'environnement sont classifiées, en raison de leur toxicité, de leur persistance et de leur tendance de s'accumuler, dans le groupe des 'substances extrêmement dangereuses'. Des exemples de telles substances sont les dioxines et les BPC.

Accumulation :

Si le logarithme du coefficient de distribution entre le n-octanol et l'eau, $\log(P_{ow})$, est supérieur ou égal à 2,7, la possibilité d'accumulation biologique est considérée comme 'élevée'.

Persistance :

Afin d'évaluer la persistance d'une substance, il est nécessaire de d'abord connaître la distribution de la substance étant émise et éventuellement celle de ses produits de réaction dans les trois compartiments que sont l'air, l'eau et le sol. Cette distribution peut être estimée en utilisant le modèle appelé modèle de Mackay (référence: Mackay, P., and S. Paterson: Calculating fugacity. Environ.Sci.Technol. 15 (1981) S. 1006/1014).

Si la substance en question est présente en quantité significative dans un certain compartiment environnemental, c'est-à-dire > 10 % du total, alors toutes les possibilités de décomposition de la substance dans ce compartiment sont prises en compte. La décomposition d'une substance dans l'air se produira principalement via des procédés chimiques/physiques (abiotiques), et dans l'eau et dans le sol principalement par activité biologique.

Pour le compartiment air, une substance est considérée comme persistante si sa demi-vie dépasse 10 jours ($t_{1/2} > 10$ jours).

Pour les compartiments eau et sol, une substance est considérée comme ayant une dégradabilité limitée si ceci a été déterminé pendant un 'Grundstufentest' approprié conformément à l'annexe V de la directive CE 79/831/EWG.

Substances organiques particulières

Classe sO.1

Dans le cas d'un débit massique non traité inférieur ou égal à 0,10 kilogrammes par heure de substances de la classe sO.1, la possibilité d'obtenir une émission résiduelle inférieure à 10 mg/m_0^3 (par exemple, à l'aide de séparateurs filtrants) doit être sérieusement étudiée. Si ceci n'est pas possible, alors une norme d'émission d'un maximum de 25 mg/m_0^3 s'applique.

Dans les situations caractérisées par un débit massique non traité inférieur au débit massique limite, une norme d'émission d'un maximum de 50 mg/m_0^3 s'applique, et dans le cas où des séparateurs filtrants sont utilisés, de 10 mg_0^3 .

Classes sO.2 et sO.3

Les normes d'émission de la Classe S sont applicables aux émissions des substances organiques particulières appartenant aux Classes O.2 ou O.3 (se reporter également à la Section §3.2.3.)

	Nom de la substance	Remarques	Classe
	Anthracène		sO.1
	Biphényle		sO.1
	Diphényle	référence: biphényle	sO.1
	Éther Diphényle		sO.1
	Diphénylméthane-2,4-diisocyanate		sO.1
	Anhydride phtalique		sO.1
	MAA	référence : anhydride maléique	sO.1
	Anhydride maléique		sO.1
	MDI	référence : diphénylméthane-2-4-diisocyanates.	sO.1
1-	Méthyl-2,4-phénylène-diisocyanate		sO.1
1-	Méthyl-2,6-Phénylène-diisocyanate		sO.1
	Nitro-crésols		sO.1
	Nitrophénols		sO.1
	Nitrotoluène(s)		sO.1
	TDI	référence : 2-méthyl-1,4-phénylène-diisocyanate	sO.1
	Toluène-2,4-diisocyanate	référence : 1-méthyl-2, 4-phénylène-diisocyanate	sO.1
	Toluène-2,6-diisocyanate	référence : 1-méthyl-2,6-phénylène-diisocyanate	sO.1
	Naphthalène		sO.2
	Naphthalène	référence : naphthalène	sO.2
	Polyéthylène glycol	⁹⁾	sO.2
	Éther méthylique de benzène	référence : méthyl benzoate	sO.3
	Méthyl benzoate		sO.3

^{*}) Pour les nombres CAS voir Annexe 4.5.

⁹⁾ Classification provisoire

B. Catégorisation britannique des composés organiques volatiles

Introduction : Les composés organiques volatiles (COV) sont une sérieuse préoccupation pour l'environnement à cause de leurs propriétés nocives ou offensives qu'elles exposent à des degrés variables. Cela inclut :

- * Toxicité directe sur la santé de l'Homme et autres écosystèmes ;
- * Contribution à la création d'ozone photochimique à un niveau engendrant des effets nocifs ;
- * Destruction de l'ozone stratosphérique ;
- * Effets sensoriels tel que des mauvaises odeurs.

La nocivité des COV varie fortement, non seulement car l'importance individuelle et associée de ces propriétés montre de larges variations entre les substances, mais aussi car cette nocivité dépend de la présence de la substance dans l'environnement. Cela est lié au taux d'émission de la masse et la dispersion qui en découle. Cela est également dû à la persistance et au sort de la substance dans les conditions dominantes.

Catégorisation : Afin d'évaluer les applications de procédés qui rejettent des COV, il est nécessaire de classer les COV par catégorie selon leur nocivité.

Des substances telles que le benzène, le chlorure de vinyle et le 1,2-dichloroéthane posent de sérieux risques pour la santé des êtres humains et sont considérées comme hautement nocives. Des niveaux d'émission réalisables très faibles sont donnés à chaque substance en guise de conseil technique.

D'autres COV présentent des risques pour la santé moins importants mais néanmoins significatifs ou peuvent contribuer de manière substantielle à la création d'ozone photochimique, à la destruction de l'ozone de la stratosphère ou au réchauffement global. Ils sont considérés comme ayant une nocivité moyenne et sont placés dans la Classe A. Ils incluront les substances énumérées dans le protocole de Montréal ⁽¹⁾, dont l'abandon progressif est abordé dans les règlements de la CE 594/91, 3952/92, 2047/93 et 3093/94.

La majorité des COV restants sont faiblement nocifs mais sont également des substances prescrites dont le rejet doit être empêché ou réduit au minimum. Celles-ci sont placées dans la classe B.

Les COV odorants peuvent être désagréables à des concentrations extrêmement faibles et cette propriété peut indiquer le besoin d'un contrôle très strict d'une substance qui serait dans le cas contraire classifiée dans la catégorie des substances à faible nocivité.

Le rapport de recherche "La catégorisation des composés organiques volatils" (DOE/HMIP/RR/95/009) ⁽²⁾ fournit une méthode de catégorisation, des informations sur les propriétés de quelques 500 COV et un tableau récapitulatif des catégorisations qui en découlent (Tableau F1).

Quand ils cherchent à classer un COV, les inspecteurs doivent d'abord examiner le tableau récapitulatif des catégorisations. Si le COV n'y est pas inclus, la méthode et l'arbre de décision (Figure 1) fournis dans le rapport de recherche doivent être utilisés pour parvenir à une conclusion qui soit justifiée autant que possible par les informations issues de sources établies. Celles-ci incluent le Registre des effets toxiques des substances chimiques ⁽³⁾, la liste "CHIP" ⁽⁴⁾, le protocole de Montréal ⁽¹⁾ et les Propriétés dangereuses des matériaux industriels de Sax ⁽⁵⁾.

Les connaissances sur les effets nocifs des COV se développent et il peut y avoir des différences occasionnelles dans les opinions des experts sur l'interprétation précise des informations. Dans ces quelques exemples, une vision plus prudente sera adoptée.

Niveaux de référence réalisables : les niveaux d'émission qui peuvent être réalisés dépendent de facteurs qui incluent le procédé prescrit en lui-même, le COV concerné et la méthode de réduction utilisée. Avant que l'équipement de réduction ne soit considéré, l'opérateur doit examiner le procédé qui détermine si l'émission peut être réduite par l'intermédiaire de changements d'équipement ou dans les conditions de fonctionnement. Il peut également être possible d'effectuer un changement vers un composé moins nocif ou moins volatil.

Dans la mesure du possible, le procédé et les niveaux de rejet réalisables spécifiques à la substance sont fournis dans les instructions concernant le procédé.

Une évaluation environnementale doit être menée dans la mesure du possible pour déterminer un niveau de rejet acceptable. Cependant, en l'absence d'informations suffisantes ou quand l'inspecteur convient qu'une évaluation n'est pas possible, les directives suivantes peuvent être utilisées afin de fournir une approche pratique pour fixer des limites. Les inspecteurs doivent également considérer toutes les informations appropriées contenues dans les applications et d'autres sources appropriées quand ils fixent les teneurs à l'émission ou les limites de masse des COV dans les autorisations.

1. Les concentrations de rejet de référence fournies ci-dessous doivent être visées quand les limites massiques de rejet suivantes sont dépassées :

Total classe A	100 g/h
Total classe B (exprimée par rapport au toluène)	2 kg/h

Les rejets en dessous de ces niveaux d'émission massiques peuvent ne pas être insignifiants, et pourront dès lors exiger des contrôles et l'établissement de limites de rejet appropriées.

1. Les COV hautement nocifs présentent des risques majeurs pour la santé humaine et ont chacun des niveaux de référence différents qui sont fournis dans les notes indicatives sur les procédés.
1. Pour les composés de la classe A, les techniques de réduction de dernière génération peuvent permettre d'obtenir un niveau de rejet de référence de 20 mg/m³ pour les rejets continus. L'inspection de Sa Majesté pour la pollution a édité deux notes de conseils techniques et un rapport de recherche sur la technologie de réduction de la pollution ^(6, 7, 8) qui fournissent les informations appropriées concernant de telles techniques.
1. Certains COV posent des problèmes significatifs de mauvaises odeurs, même à des concentrations très faibles après dispersion, et des limites inférieures aux composés de la classe A peuvent être requises.
1. Les composés de la classe B sont ceux dont la nocivité environnementale est faible, comme par exemple l'acétone et le toluène. Le toluène a été utilisé comme un matériau de référence car c'est un solvant communément utilisé appartenant à la classe B. Si les niveaux étaient exprimés en carbone organique total (COT), la limite de concentration massique, en particulier pour les composés halogénés, serait trop faible car le composé peut avoir un poids moléculaire relativement élevé par rapport à son nombre d'atomes de carbone.

Le niveau de référence de la classe B a été fixé à 80 mg/m³ de toluène, en se basant sur les techniques de réduction impliquant l'adsorption de charbon actif.

Le niveau de rejet de référence pour une substance de la classe B peut être déterminé en multipliant le poids moléculaire du polluant par un facteur de 0,87, ce qui fournit le niveau de rejet en mg/m³. Pour les flux mélangés, le niveau de rejet peut être calculé en faisant la somme des limites de classe et en les multipliant par leurs fractions massiques respectives.

1. Ce qui précède est uniquement destiné à fournir des conseils concernant l'établissement des niveaux de rejet, et pas à la surveillance de ces rejets. Une surveillance est attendue pour chaque substance ou pour le COT. La Note de conseils technique HMIP M2 ⁽⁹⁾ fournit plus d'informations sur les techniques de surveillance.
1. L'utilisation d'une limite de concentration de rejet n'est normalement pas appropriée dans le cas d'un rejet depuis un espace déficient en air et saturé en vapeur comme par exemple des réservoirs de stockage pour des solvants ou des cuves de traitement. Une approche basée sur la limitation de la masse totale rejetée ou de masse par unité de production est susceptible d'être plus efficace.
1. Dans certains procédés, les COV rejetés dans l'air peuvent être des produits d'oxydation partielle plutôt que des composés définis qui peuvent être classifiés comme ci-dessus. Dans de tels cas, une approche basée sur une concentration de rejet en COT est susceptible d'être plus efficace. Une référence peut être faite dans les notes de conseils appropriées pour l'élimination et le recyclage des déchets et les teneurs en émission de rejet utilisées doivent tenir compte de la nocivité des produits qui sont rejetés.

RÉFÉRENCES

1. *Protocole de Montréal au sujet des substances qui appauvrissent la couche d'ozone* - CM 283. (HMSO) ISBN 0-10-102832-6
2. *La catégorisation des composés organiques volatils*. DOE/HMIP/RR/95/009
3. *Registre des effets toxiques des substances chimiques*. Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail
4. *CHIP – Substances Chimiques (informations sur les risques et l'emballage) Liste d'approvisionnement approuvée par les règlements*. (HMSO) ISBN 0-11-882156-3
5. *Propriétés Dangereuses des Matériaux Industriels de Sax*. Van Nostrand Reinhold
6. *Technologie de réduction de pollution pour la réduction d'émissions dissolvantes de vapeur*. Note de conseils technique de HMIP (réduction) A2. (HMSO) ISBN 0-11-752925-7 du mars 1994
7. *Technologie de réduction de la pollution pour l'élimination de gaz à l'état de particules ou de traces*. Note de conseil technique HMIP (réduction) A3. (HMSO) avril 1994, ISBN 0-11-752983-4
8. *Techniques pour le contrôle des composés organiques volatils*. N° de rapport de recherche DOE. DOE/HMIP/RR/95/034
9. *Surveiller les émissions des polluants à la source*. Note de conseil technique HMIP (surveillance) M2. (HMSO) janvier 1994 ISBN 0-11-752922-2

FIGURE 1: L'arbre de décision de catégorisation des COV.

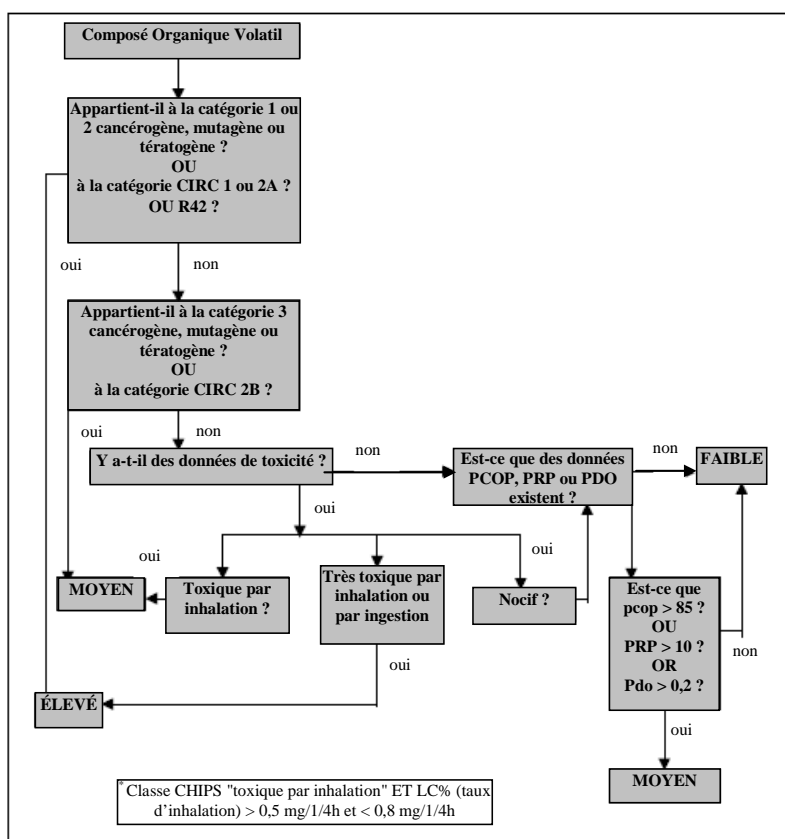


Tableau F1 Liste classée des COV

Les notes sont imprimées après le tableau.

Nom substance	N° CAS...	Toxicité	POCP ¹	PDO ²	PRP ³	Odeur ⁴	Catégorie
acétaldéhyde (via éthanol)	75-07-0	Cat 3 cancérigène	65			0,066	moyenne
acétate d'esters		-					basse
acide acétique (acide éthanoïque)	64-19-7	Nocif	16			0,016	basse
anhydride acétique	108-24-7	Nocif				0,00029	basse
acétone (2-propanone)	67-64-1	Non classé	18			4,58	basse
acétonitrile	75-05-8	Toxique				1,96	moyenne
acétylène	123-54-6	Toxique					basse
chlorure d'acétylène	75-36-5	Nocif					basse
acétylène (éthylène)	74-86-2	Non classé	28			620	basse
acrylamide	79-06-1	Cat 2 cancérigène et mutagène					élevée
acrylate – total non spécifié autrement		-					basse
acide acrylique	79-10-7	Toxique (ingestion) ; répertorié dans les données concernant l'inhalation				0,0004	basse
acrylonitrile	107-13-1	Cat 2 cancérigène				1,96	élevée
acide adipique	124-04-9	Irritant					basse
alcools		-					basse
aldéhydes		-					basse
aldrine	309-00-2	Cat 3 cancérigène ⁵					moyenne
amines		-					basse
aminoéthanol (monoéthanolamine)	141-43-5	Nocif				2,6	basse
2 - (2-2-aminoéthyle)éthanol		-					basse
2-amino-2-méthyl propanol	124-68-5	Irritant					basse
amitrole (aminotriazole)	61 -82-5	Cat 3 cancérigène ⁵					moyenne
ammoniacpentadecafluorooctanoate	3825-26-1	Toxique (Inhalation)					basse
alcool amylique	71-41-0	Non classé				0,0051	basse
aniline	62-53-3	Cat 3 cancérigène				0,2	moyenne
anthracène	120-12-7	Non classé					basse
anthraquinone	84-65-1	Toxique (Inhalation) ⁵					basse
acide L-aspartique (y compris z-bloqués)	86-84-4	-					basse
atrazine	191 2-24-9	Cat. 3 cancérigène et mutagène ⁵					Moyenne
azinphos-méthyl	86-50-0	Très toxique ⁵					Élevée
benzaldéhyde	100-52-7	Toxique; classé par données d'inhalation	-6			2 x 10 ⁻⁶ to 3 x 10 ⁻⁵	Moyenne
benzaéide	55-21-0	Non classé					Basse
benzène	71-43-2	Cat. 1 cancérigène	33			8,65	Élevée
benzène-1,2,4- acide tricarboxylique 1,2-anhydride	552-30-7	R42					Élevée
benzo (a) anthracène	56-55-3	Cat. 2 cancérigène					Élevée
benzo (a) fluorène	238-84-6	Non classé					Basse
benzo (b) fluorène	30777-19-6	-					Basse
benzo (b) fluoranthène	205-99-2	Cat. 2 cancérigène					Basse
benzo (k) fluoranthène	207-08-9	Cat. 2 cancérigène					Élevée
benzo (j) fluoranthène	205-82-3	Cat 2 cancérigène					Élevée
benzo (g,h,i) pérylène	191-24-2	Non classé					Basse
benzo (a) pyrène	50-32-8	Cat 2 cancérigène, mutagène et					Élevée

		térogène					
benzo (e) pyrène	192-97-2	Non classé					Basse
p-benzoquinone (quinone, benzoquinone)	106-51-4	Toxique (ingestion); pas de données d'inhalation					Basse
1,2-benzo isothiazol- 3(2h)-un	2634-33-5	-					Basse
alcool benzylique	100-51-6	Nocif					Basse
chlorure de benzyle	100-44-7	Cat. 3 cancérigène				0,045-1,5	Moyenne
chlorure de benzyle	Cf. chlorotoluène						
benzyle-diméthylamine	103-83-3	Nocif					Basse
biocides - total non spécifié autrement		- ⁵					Basse
b i s (2 - hydroxyéthyle)ether (1,1 - oxydiéthanol)	111-46-6	Non classé					Basse
bisol k		-					Basse
bromoéthane	74-96-4	Toxique					Moyenne
4-acétate de bromophényle		-					Basse
1 -bromopropane	106-94-5	Nocif					Basse
2-bromopropane	75-26-3	Non classé					Basse
3-bromopropène	106-95-6	Toxique (Ingestion); Classé dans les données d'inhalation					Basse
butadiène	106-99-0	Cat. 2 cancérigène				0,45	Élevée
butane	106-97-8	Non classé	60			2100	Basse
i-butane	75-28-5	-	43				Basse
butanéthiols	109-79-5	Nocif				0,000348	Basse
n-butanol	71-36-3	Nocif	63			0,04	Basse
2-butanol	Cf. butan-2-ol						
2-butanone (méthyléthylcétone)	78-93-3	Irritant	51			0,27	Basse
2-butanone oxime (méthyléthylcétone)	96-29-7	Nocif					Basse
1-butène	106-98-9	Non classé	113				Moyenne
(e)-2-butène	624-64-6	-	99			810	Moyenne
(z)-2-butène	590-18-1	-	99			810	Moyenne
butènes	107-01-7	Non classé					Moyenne ⁶
2-(2-butoxyéthoxy) acétate d'éthyle	124-17-4	Non classé				0,016	Basse
2-acétate de butoxyéthyle	112-07-2	Nocif				0,0063	Basse
acétate de butyle	123-86-4	Non classé	51			0,0066	Basse
i-acétate de butyle	540-88-5	-				0,0066	Basse
n-acétate de butyle	Cf. Acétate de butyle						
n-acrylate de butyle	141-32-2	Nocif				0,18	Basse
sec-alcool butylique	78-92-2	Nocif				7,8	Basse
butylamine	109-73-9	Nocif				0,24-219	Basse
tert-butylamine		Toxique (Ingestion) ; Classé dans les données d'inhalation				0,08	Basse
Cyclohexanes butyliques	1678-93- 9/3178-22-1	-					Basse
1,3-butylène-glycol	107-88-0	Non classé					Basse
1,3-butylène glycol diacrylate	1 9485-03-1	Nocif					Basse
glycol de butyle	11-76-2	Nocif	63				Basse
acétate de glycol butylique	112-07-2	Nocif					Basse
glycolate de butyle		-					Basse
lactate de butyle	138-22-7	Non classé				7	Basse
propionate de butyle	590-01-2	Non classé					Basse

2-butylthiophène		-					Basse
i-butylaldéhyde (2-méthylpropanal)	78-84-2	Nocif	86				Moyenne
butyrolactone(gamma)	96-48-0	Nocif					Basse
C ₉ + alcanes		-					Basse
C ₆ alkènes		-					Basse
C ₇ alkènes		-					Basse
C ₈ alkènes		-					Basse
C ₉ alkènes		-					Basse
C ₃ alkylbenzènes		-					Basse
C ₃ ,C ₄ & C ₅ alkylbenzènes		-					Basse
C ₁₀ aromatique		-					Basse
C ₈ H ₁₀ aromatique		-					Basse
C ₉ H ₁₂ aromatique		-					Basse
C ₁₀ H ₁₄ aromatique		-					Basse
C ₇ cycloparaffine		-					Basse
C ₈ cycloparaffine		-					Basse
C ₁₂ H ₂₆ hydrocarbure branché		-					Basse
C ₁₃ hydrocarbures		-					Basse
C ₂ & suivants benzène substitué		-					Basse
camphre/fenchone	464-49-3/76-22-2	-				0,27	Basse
sulfure de carbone	75-15-0	Cat. 2 tératogène				0,11	Élevée
tétrachlorure de carbone	56-23-5	Cat. 3 cancérigène		1,20	1400	40,73	Moyenne
sulfure de carbonyl	463-58-1	-				0,012	Basse
acide tartrique	68937-68-8/68603-84-9	-					Basse
chlorobenzène (monochlorobenzène)	108-90-7	Nocif				0,042	Basse
chloro-bromo propane	109-70-6	Nocif					Basse
chlorodifluorométhane (HCFC 22)	75-45-6	-		0,04	1700		Moyenne
1-chloro-2,3-époxypropane (épichlorohydrine)	106-89-8	Cat. 2 cancérigène				0,93	Élevée
chloroéthane (chlorure d'éthyle)	75-00-3	Non classé				4,2	Basse
chloroéthène (chloroéthylène, chlorure de vinyle)	75-01-4	Cat. 1 cancérigène	27			190	Élevée
chlorofluorocarbones		-			6000		Moyenne
chlorofluorométhane	593-70-4	-					Basse
chloroforme (trichlorométhane)	67-66-3	Cat 3 cancérigène			5	85	Moyenne
chlorométhane	74-87-3	Cat 3 cancérigène		0,02			Moyenne
N-(3-chloro-4-méthoxyphényle)-N, N-diméthylurée	96-31-1	-					Basse
(chlorométhyl)éthylbenzène	30030-25-2	-					Basse
1-chloro-2-nitrobenzène (o-chloronitrobenzène)	88-73-3	Nocif					Basse
1-chloro-3-nitrobenzène (m-chloronitrobenzène)	121-73-3	Nocif					Basse
1-chloro-4-nitrobenzène (p-chloronitrobenzène)	100-00-5	Toxique					Basse
chlorophénols	95-57-8/108-43-0/106-48-9	Nocif				0,3	Basse
chloropropanes	26446-76-4	Non classé					Basse
m-chlorotoluène	108-41-8	Nocif					Basse
o-chlorotoluène	95-49-8	Nocif					Basse

p-chlorotoluène	106-43-4	ful					Basse
chrysène	218-01-9	Non classé					Basse
crésol - tous isomères	108-39-4/95-48-7/106-44-5	Toxique (Ingestion); Classé dans les données d'inhalation				0,00047	Basse
cumène	98-82-8	Nocif				0,008	Basse
cyanamide	156-62-7	Très toxique (Inhalation) ⁵					Élevée
cyanamide (ACGIH, OSHA)	420-04-2	Très toxique ⁵					Élevée
cyclohexane	110-82-7	Non classé	60			83,8	Basse
cyclohexanol	108-93-0	Nocif	62			0,15	Basse
cyclohexanone	108-94-1	Nocif	53			3,53	Basse
1,3 cyclohexanone	504-02-9	Non classé				0,083	Basse
cyclopentane	287-92-3	-					Basse
cyclopentène	142-29-0	Nocif					Basse
ddt - tous isomères (1,1,1- trichloro-2,2- bis(pchlorophényle) éthane)	50-29-3	Cat.3 cancérigène ⁵					Moyenne
décane	124-18-5	-	68				Basse
isomères du décane		-					Basse
2-décanone	693-54-9	-					Basse
1-décène	872-05-9	-					Basse
décènes	-	-				7	Basse
diallate	2303-16-4	Cat. 3 cancérigène ⁵					Moyenne
maléate de diallyle	999-21-3	Nocif					Basse
1,2-diaminoéthane (éthylènediamine)	107-15-3	Nocif				1	Basse
dibenzo (a,h) anthracène	53-70-3	Cat. 2 cancérigène					Élevée
dibenzo (a,e) pyrène	192-65-4	CIRC Gp 2B					Moyenne
dibenzo (a, h) pyrène	189-64-0	CIRC Gp 2B					Moyenne
dibenzo (a, i) pyrène	189-55-9	CIRC Gp 2B					Moyenne
1,1 -dibromoéthane	74-95-3	-					Basse
2,4-acétate dibromophényl		-					Basse
maléate de dibutyle	015-76-0	Non classé					Basse
phthalate de dibutyle	84-74-2	Nocif ⁵					Basse
1,2-dichlorobenzène	95-50-1	Nocif				0,64	Basse
1,3-dichlorobenzène	541-73-1	Nocif					Basse
1,4-dichlorobenzène	106-46-7	CIRC Gp 2B					Moyenne
dichlorobutènes		Non classé					Basse
dichlorodifluorométhane (CFC-1 2)	75-71-8	-		0,82	8500		Moyenne
1,1 -dichloroéthane (dichlorure d'éthylidène)	75-34-3	Nocif					Basse
1,1 -dichloroéthène (chlorure de vinylidène)	75-35-4	Toxique				0,003	Basse
1,2-dichloroéthane (dichlorure d'éthylène)	107-06-2	Cat. 2 cancérigène				0,0033	Élevée
1,2-dichloroéthènes	540-59-0/156-60-5	Nocif				0,0033	Basse
dichlorofluorométhane	75-43-4	-					Basse
1,6-dichlorohexane (dichlorohexane)	21 63-00-0	-					Basse
dichlorométhane (chlorure ou dichlorure de méthylène)	75-09-2	Cat. 3 cancérigène	3		9	0,912	Moyenne
1,1-	374-07-2	-		~0,85			Moyenne
dichlorotétrafluoroéthane (CFC 114a)							
1, 2 - dichlorotetrafluoroéthane (CFC 114)	76-14-2	-		0,85	9300		Moyenne

dichlorvos	62-73-7	Très toxique ⁵					Élevée
dicyanodiamide	461-58-5	Non classé					Basse
1,6-dicyanohéxane (dicyanohéxane)	629-40-3	Nocif					Basse
dieldrine	60-57-1	Très toxique ⁵					Élevée
diéthanolamine	Cf. 2,2'-iminodiéthanol						
diéthylamine	109-89-7	Nocif				5,16	Basse
N,N-diéthylaniline	91-66-7	Toxique; classé par données d'inhalation					Basse
2,6-diéthylaniline	579-66-8	Nocif					Basse
3,4-diéthylaniline	54675-14-8	Non classé					Basse
disulfure de diéthyle	110-81-6	-					Basse
diéthylène-triamine	Cf. 2,2'-iminodi(éthylamine)						
éther de diéthyle	60-29-7	Nocif					Basse
oxalate de diéthyle	95-92-1	Nocif					Basse
Sulfate de diéthyle	64-67-5	Cat. 2 cancérigène et mutagène					Élevée
difluorométhane	75-10-5	-			580		Moyenne
di-iso-amylène		Non classé					Basse
di-iso-butylène	107-40-4	Non classé					Basse
éther diisopropyle	108-20-3	Non classé				0,07	Basse
diméthylamine	124-40-3	Nocif				0,047	Basse
1,1'-diméthyl-4,4'- bipyridinium (paraquat)	4685-14-7	Toxique (ingestion); pas de données d'inhalation ⁵					Basse
2,2-diméthylbutane	79-29-8	-	32				Basse
disulfure de diméthyl	624-92-0	Très toxique					Élevée
esters de diméthyl		-					Basse
éther de diméthyl	115-10-6	Non classé	26			2	Basse
diméthylformamide	68-12-2	CIRC Gp 2B				2,2	Moyenne
2,5-diméthylhexane		-					Basse
Diméthyl cétone isobutyle		Non classé					Basse
2,2-diméthyl-3- méthylbutane		-					Basse
3,3-diméthylpentane		-					Basse
2,2-propane diméthyl	463-82-1	Non classé					Basse
N,N-diméthylpyridine-4- amine	1558-17-4	-					Basse
sulfate de diméthyl	77-78-1	Cat. 2 cancérigène					Élevée
sulfure de diméthyl	75-18-3	Non classé				0,00033	Basse
diméthyl-o-toluidine	609-72-3	Non classé					Basse
diméthyl-p-toluidine	99-97-8	Non classé					Basse
trisulfure de diméthyl	3658-80-8	-					Basse
dinosèbe	88-85-7	Cat. 2 tératogène ⁵					Élevée
4,8-dioxa-1-dodécane	112-59-4	Nocif					Basse
1,4 dioxane	123-91-1	Cat 3 Cancérigène				3,0	Moyenne
1,3-dioxolane	646-06-0	Non classé					Basse
dipentène	Cf. 1,8-p-menthadiène						
dipropylène glycol	110-98-5	Non classé					Basse
éthers dipropyliques		-					Basse
diquat dibromide (diquat)	2764-72-9	Toxique (Ingestion); Classé dans les données d'inhalation ⁵					Basse
dithiocarbamates - total		- ⁵					Basse
non spécifié autrement							
dodécane	112-40-3	-	58				Basse
endosulfane	115-29-7	Très toxique ⁵					Élevée
endrine	72-20-8	Très toxique ⁵					Élevée
1,2-epoxypropane (méthylloxirane)	Cf. oxyde de propylène						

esters		-					Basse
éthane	74-84-0	-	14			120000	Basse
éthane-1,2-diol (glycol d'éthylène)	107-21-1	Nocif					Basse
1,2-diacétate d'éthanediol	111-55-7	-					Basse
éthanethiol	75-08-1	Nocif				0,000238	Basse
acide éthanique	Cf. acide acétique						
éthanol	64-17-5	Non classé	45			0,136	Basse
éthofumesate	26225-79-6	Nocif ⁵					Basse
2-éthoxyéthanol	110-80-5	Cat. 2 tératogène				2,7	Élevée
2 - (2 - éthoxyéthoxy)éthanol	111-90-0	Non classé					Basse
2-(2-éthoxyéthoxy)éthyl acétate	112-15-2	Non classé					Basse
éthoxy éthyl acétate	111-15-9	Toxique; classé par données d'inhalation				0,3	Basse
2-éthoxyéthyl acétate	115-15-9	Cat. 2 tératogène				0,056	Élevée
1-éthoxy-2-propanol	1569-02-4	Non classé				0,035	Basse
éthoxy propyl acétate	54839-24-6	Non classé					Basse
1-éthoxy-2-propyl acétate		-				0,0008	Basse
Acétate d'éthyle	141-78-6	Non classé	33			0,61	Basse
Acrylate d'éthyle	140-88-5	CIRC Gp 2B				0,0002	Moyenne
éthylamine	75-04-7	Irritant				0,27	Basse
éthylbenzène	100-41-4	Nocif	81			2,3	Basse
Chlorure d'éthyle	Cf. chloroéthane						
éthylène	74-85-1	Non classé	100			260	Moyenne
éthylènediamine	Cf. éthane-1,2-diamine						
dichlorure d'éthylène	Cf. 1,2-dichlorure d'éthylène						
glycol d'éthylène	Cf. éthane-1,2-diol						
oxyde d'éthylène	75-21-8	Cat. 2 cancérigène et mutagène				260	Élevée
formiate d'éthyle	109-94-4	Nocif				31	Basse
2-éthyle hexane-1,3-diol	94-96-2	Nocif ⁵					Basse
2-hexanol d'éthyle	104-76-7	Nocif					Basse
2-éthyle hexyle acrylate	103-11-7	Irritant				0,6	Basse
éthyle mercaptan	Cf. éthanethiol						
éther méthyléthylique	Cf. éther méthyléthylique						
3-éthyltoluène ou m-éthyltoluène	620-14-4	Non classé	99				Moyenne
2-éthyltoluène ou o-éthyltoluène	611-14-3	Non classé	85				Basse
4-éthyltoluène ou p-éthyltoluène	622-96-8	Non classé	94				Moyenne
fénitrothion	122-14-	- ⁵					Basse
fentin hydroxide (oxyde d'étain triphényl)	76-87-	- ⁵					Basse
finastéride ('chibropscar') - (médicament)		-					Basse
fluoranthrène	206-44-0	Non classé					Basse
formaldéhyde	50-00-0	Cat. 3 cancérigène ⁵	55			0,2	Moyenne
formanilide	103-70-8	-					Basse
acide formique	64-18-6	Nocif				49	Basse
fréon r502	39432-81-0	-					Basse
acide fumarique	110-17-8	Irritant					Basse
galaxolide		-					Basse
glycérol	56-81-5	Non classé					Basse
acrylate de glycidyl	106-90-1	Toxique					Basse
glycol	Cf. éthane-1,2-diol						
glyoxal	107-22-2	Nocif					Basse

halons - total non spécifié autrement		-		~5 to ~12			Moyenne
heptadiènes		-				9	Basse
heptanal	111-71-7	Non classé				0,003	Basse
heptane	142-82-5	-	77			150	Basse
heptane (autres isomères)		-					Basse
1-heptène	592-76-7	-					Basse
3-heptène	14686-14-7	-					Basse
heptènes		-					Basse
hexachlorobenzène	118-74-1	Cat. 2 cancérigène					Élevée
hexachlorobuta-1,3-diène (hexachlorobutadiène)	87-68-3	Toxique (ingestion); pas de données d'inhalation					Basse
hexachlorocyclohexane	608-73-1	Cat. 3 cancérigène ⁵					Moyenne
hexachlorocyclohexane - isomère gamma	58-89-9	Toxique (Ingestion); Classé dans les données d'inhalation ⁵					Basse
hexafluoropropène	116-15-4	Nocif					Basse
hexaméthylsilane	999-97-3	Nocif					Basse
hexaméthylènediamine	124-09-4	Nocif					Basse
hexanal	66-25-1	Non classé				0,0045	Basse
hexane (n-hexane)	110-54-3	Nocif	65			130	Basse
hexane (autres isomères)		-				130	Basse
n-hexanol	111-27-3	Nocif				0,00004	Basse
2-hexanol	626-93-7	Non classé					Basse
1-hexène	592-41-6	-					Basse
(e)-2-hexène	4050-45-7	-					Basse
(z)-2-hexène	7688-21-3	-					Basse
hexènes		-					Basse
2-(1-hexoxy)éthanol		-					Basse
hexylbenzène	1077-16-3	-					Basse
2-hexylthiophène		-					Basse
hydrobromofluorocarbur es							Basse
Vapeurs d'hydrocarbures non précisées		-					Basse
hydrochlorofluorocarbur es							Basse
hydroquinone	123-31-9	Nocif					Basse
acrylate de 2-hydroxyl éthyle	818-61-1	Toxique; classé par les données d'inhalation					Moyenne
acrylate d'hydroxypropyle	999-61-1	Toxique					Basse
méthacrylate d'hydroxypropyle	27813-02-1	Irritant					Basse
métracrylate de 2- hydroxypropyle	923-26-2	Irritant					Basse
2,2'-iminodiethanol	111-42-2	Nocif				0,27	Basse
2,2'-iminodi(éthylamine) (diéthylène triamine)	111-40-0	Nocif					Basse
indane	496-11-7	-					Basse
indeno (1,2,3-cd) pyrène	193-39-5	CIRC Gp 2B					Moyenne
alcool dénaturé à usage industriel							Basse
iodométhane	74-88-4	Cat. 3 cancérigène				0,005	Moyenne
alcool amylique	Cf. 3-méthylbutan-1-ol						
alcool butylique	Cf. diméthyl-1-propanol						
isobutylène	Cf. diméthyl-1-propène						
acide butyrique	79-31-2	Nocif					Basse

isopentane	Cf. 2-méthylbutan						
isophorone	78-59-1	Nocif				1,3-23	Basse
isophorone di-iso cyanate	4098-71-9	Très toxique					Élevée
acide phthalique	121-91-5	Non classé					Basse
alcool isopropyle	Cf. 2-propanol						
éther isopropyle	Cf. diisopropyl ether						
iso-valéraldéhyde (3-méthylbutanal)	Cf. 3-méthylbutanal						
méthacrylate de lauryle	142-90-5	Non classé					Basse
malathion	121-75-5	Nocif ³					Basse
anhydride maléique	108-31-6	R42				0,32	Élevée
composés manganèse - total		-					Basse
1,8-p-menthadiène	138-86-3	Irritant					Basse
menthène	1124-27-2	-					Basse
mercaptans total – non spécifié autrement		-					Basse
mésitylène (1,3,5-triméthylbenzène)	108-67-8	Irritant	130				Moyenne
acide méthacrylique (méthyl méthacrylate)	79-41-4	Nocif				0,083	Basse
méthane	74-82-8	Non classé	3		24,5 ± 7,5		Moyenne
méthanéthiol	Cf. méthyl mercaptan						
méthanol	67-56-1	Toxique (Ingestion); Classé dans les données d'inhalation	21			4	Basse
1-méthoxy-2-propanol	107-98-2	Non classé				0,003	Basse
2-méthoxy-1 -propanol	1589-47-5	Non classé					Basse
méthoxy-1 -propanol	28677-93-2	Non classé					Basse
1-méthoxy-2-acétate de propyle	70657-70-4	-				0,0014	Basse
acétate de méthyl	79-20-9	-	5			0,21	Basse
méthylacrylamide	79-39-0	Nocif					Basse
acrylate de méthyl	96-33-3	Nocif				0,0048	Basse
méthanamine	74-89-5	Toxique; classé par donnée d'inhalation				0,0012-0,065	Moyenne
méthylbromure	74-83-9	Nocif		0,64			Moyenne
2-méthylbutanal (2-méthylbutyraldéhyde)	96-17-3	Non classé				0,0004	Basse
3-méthylbutanal	590-86-3	Non classé				0,0004	Basse
2-méthylbutane (isopentane)	78-78-4	-	60				Basse
méthylbutanoate	623-42-7	Non classé					Basse
3-méthylbutane-1-ol (alcool isoamyle)	123-51-3	Nocif				0,041	Basse
2-méthyl-1 -butène	563-46-2	-	83				Basse
2-méthyl-2-butène (amylène)	51 3-35-9	-	77				Basse
3-méthyl-1 -butène	563-45-1	-	118				Moyenne
chloroforme de méthyl	Cf. 1,1,1 -trichloroéthane						
méthylcyclohexane	108-87-2	-	73			630	Basse
méthylcyclopentane	90-37-7	-					Basse
4-méthyl-1,3-dioxol-2-un	108-32-7	Non classé					Basse
diisocyanate de diphenylméthane		Non classé					Basse
4,4'-dicumarol(2-chloroaniline)	101-14-4	Cat. 2 cancérigène					Élevée
chlorure de méthylène	Cf. dichlorométhane						
4,4'-méthylènedianiline	101 -77-9	CIRC Gp 2B					Moyenne
4-4'-méthylènediphenyl	101-68-8	Très toxique					Élevée

		(Inhalation)					
éther de méthyl éthyle	540-67-0	-					Basse
butanone			Cf. 2-butanone				
formiate de méthyl	107-31-3	Non classé				840-4916	Basse
furanes de méthyl	920-27-8/534-22-5	-					Basse
3-méthylheptane	589-81 -1	-					Basse
hexahydro méthyl anhydride phtalique	25550-51-0	Non classé					Basse
2-méthylhexane	591-76-4	-	72				Basse
3-méthylhexane	589-34-4	-	73				Basse
5-méthyl-2-hexanone	110-12-3	Non classé					Basse
4-méthyl-4-hydroxy-2-pentanone	123-42-2	Non classé					Basse
méthyl isobutyl ketone	108-10-1	Nocif	84			0,24-0,81	Basse
méthyl isocyanate	624-83-9	Très toxique				0,0069-0,0127-	Élevée
methyl mercaptan	74-93-1	Toxique				0,004	Basse
methyl métacrylate	80-62-6	Irritant				21,03	Basse
8-méthyl-1 -nonanol		-					Basse
2-méthylpentane	107-83-5	-	78				Basse
3-méthylpentane	96-14-0	-	66				Basse
2-méthyl-2,4-pentanediol	107-41-5	Irritant					Basse
methyl pentanoate	624-24-8	-					Basse
4-méthyl-2-pentanol	108-11 -2	Irritant					Basse
4-méthyl-2-pentanone			Cf. méthyl isobutyl cétone				
2-méthyl-1 -pentène	763-29-1	Non classé					Basse
2-méthyl-2-pentène	625-27-4	Non classé					Basse
(e)-3-méthyl-2-pentène	922-62-3	-					Basse
2-méthylé-1 -propanol (isobutyl alcohol)	78-83-1	Non classé	59			0,041	Basse
2 méthylé-1-propène (isobutylène)	9003-27-4	-	70				Basse
méthyl pyrrolidine	120-94-5	Non classé					Basse
2-méthyl pyrrolidine	765-38-8	Non classé					Basse
n-méthyl pyrrolidone	872-50-4	Irritant					Basse
méthyl styrène	98-83-9/611 -15-4	Irritant				0,003	Basse
méthyl-tert-éther de butyle	1634-04-4	Non classé	27				Basse
morpholine	110-91-8	Nocif				0,01	Basse
naphthalène	91-17-8	Nocif				0,03	Basse
nitrobenzène	98-95-3	Très toxique				0,018	Élevée
nitrométhane	75-52-5	Nocif					Basse
nitrophénols	100-02-7	Nocif					Basse
1 -nitropropane	108-03-2	Nocif				11	Basse
2-nitropropane	79-46-9	Cat. 2 cancérigène					Élevée
nonadiènes		-				11,5	Basse
nonane	111-84-2	-	69			65	Basse
1-nonène	124-11-8	-				5	Basse
nonènes		-				9	Basse
octanal	124-13-0	Non classé				0,00136	Basse
octane	111-65-9	Non classé	68			0,1	Basse
octane (autres isomères)		-				0,1	Basse
composés organiques-brominés		-					Basse
composés organiques -chlorinés		-					Basse
composés organiques -fluorés		-					Basse
sulfures organiques &		-					Basse

mercaptan (tels que méthylmercaptan)							
composés organiques – composés d'étain		-					Basse
paraquat	Cf. 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium						
pentachlorophénol	87-86-5	CIRC Gp 2B					Moyenne
composés du pentachlorophénol		Toxique ; Classé dans les données d'inhalation					Basse
pentadiènes		-					Basse
pentanal (valéraldéhyde)	110-62-3	Non classé	89			0,0054	Moyenne
pentane	109-66-0	Non classé	62			400	Basse
pentane (autres isomères)		-					Basse
pentanethiols	110-66-7	-					Basse
pentane-1-ol	Cf. alcool amylique						
2-pentanone	107-87-9	Nocif					Basse
1-pentène	109-67-1	-	104				Moyenne
(e)-2-pentène	646-04-8	-	95				Moyenne
(z)-2-pentène	627-20-3	-	95				Moyenne
pentènes		-					Basse
i-acétate de pentyle (acétate d'isoamyle)	123-92-2	Non classé				0,025	Basse
pentyle benzène	538-68-1/29316-05-1/2049-95-8	-					Basse
2-pentylpyridine	2294-76-0	-					Basse
2-pentylthiophène	4861-58-9	-					Basse
perchloroéthylène	Cf. tétrachloroéthène						
pétrole	8002-05-9	Non classé				L=800-33000 H-30ppm	Basse
petroleum ether - "ligroline"	8032-32-4	Nocif					Basse
phénanthrène	85-01-8	Non classé					Basse
phénol	108-95-2	Très toxique (inhalation)				0,01	Élevée
phénols, monohydriques		-					Basse
phénols – non spécifié autrement		-					Basse
acide phénoxyacétique (acide phénoxy)	122-59-8	Nocif					Basse
acide phénylacétique	103-82-2	Non classé					Basse
2-phénylpropène (styrène de méthyl)	98-83-9	Irritant				0,003	Basse
phorate	295-02-2	Très toxique ⁵					Élevée
phosgène	75-44-5	Très toxique				0,9	Élevée
anhydride phthalique	85-44-9	Irritant				0,053	Basse
acide picrique	88-89-1	Toxique; Classé dans les données d'inhalation					Basse
huile de pin	8002-09-3	Non classé					Basse
biphényles polybrominés		-					Basse
naphthalènes polybrominés		-					Basse
terphényle polybrominés		-					Basse
biphényles polychlorés		CIRC Gp 2A					Élevée
dibenzo-p-dioxine polychlorée - tous congénères		- ⁷					Élevée
dibenzofurane polychloré - tous congénères		- ⁷					Élevée

naphthalènes polychlorés		-					Basse
terphényles polychlorés	61788-33-8/17760-93-9	-					Basse
acétates d'alcool de polyether		-					Basse
alcools de polyether		-					Basse
propanal	123-38-6	Irritant	76			0,009	Basse
propane	74-98-6	Non classé	41			16000	Basse
1,3-propanediol	504-63-2	-					Basse
1-propanol	71-23-8	Nocif				36,6	Basse
2-propanol (propane-2-ol, alcool isopropyle)	67-63-0	Non classé	22			0,442	Basse
propanone	Cf. acétone						
propène	115-07-1	Non classé	108			22,5	Moyenne
2-propène-1-ol (alcool allyl)	107-18-6	Très toxique (Inhalation)				0,000066	Élevée
acide propionique	75-98-9	Nocif	4			0,000015	Basse
i-propylamine	75-31-0	Irritant				1,2	Basse
propylbenzène	103-65-1	Irritant	71			0,009	Basse
propylcyclohexanes		-					Basse
propylène	Cf. propène						
oxyde de propylène	75-56-9	Cat. 2 cancérigène				23,53	Élevée
propyle formate	110-74-7	Non classé					Basse
2-propylthiophène		-					Basse
pyrène	129-00-0	Très toxique					Élevée
pyridine	110-86-1	Nocif				0,001	Basse
acide salicylique	69-72-7	Nocif					Basse
simazine	122-34-9	Cat. 3 Cancérigène ⁵					Moyenne
acétate de sodium	127-09-3	Non classé					Basse
acrylate de sodium		-					Basse
benzoate de sodium	532-32-1	Non classé					Basse
sodium 2-éthylhexanoate	19766-89-3	-					Basse
sodium méthacrylate	5536-61-8	-					Basse
sodium phénoxyde de sodium	139-02-6	-					Basse
toluène de sodium-4-sulphonate	824-79-3	-					Basse
styrène	100-42-5	CIRC Gp 2B	8			0,0344	Moyenne
sulphanilamide	63-74-1	Non classé					Basse
agents de surface - total non spécifié autrement		-					Basse
acide téréphthalique	100-21-0	Non classé					Basse
1,1,2,2-tétrachloroéthane	79-34-6	Très toxique				0,21	Élevée
tétrachloroéthane (tétrachloréthylène, perchloroéthylène)	127-18-4	CIRC Gp 2B	4			4,68	Moyenne
tétradécane	629-59-4	-					Basse
tétrafluoroéthylène	116-14-3	Non classé					Basse
tétrahydrofurane	109-99-9	Irritant					Basse
furfural	97-99-4	Nocif					Basse
3a,4,7,7a-tétrahydro-4,7-méthanoindène	77-73-6	Nocif					Basse
anhydride tétrahydrophthalique	85-43-8	Irritant					Basse
tétraméthylène diamine	110-60-1	Non classé					Basse
thiocyanates - total non spécifié autrement		-					Basse
toluène	108-88-3	Nocif	77			0,16	Basse
p-toluène diamine	95-70-5	Toxique					Élevée
toluène-3,4-diamine	496-72-0	Non classé ⁸					Élevée

toluène-2,6-diamine	823-40-5	Non classé ⁸					Élevée
1,3- diisocyanate de toluène	26471-62-5	CIRC Gp 2B; R42					Élevée
2,4- diisocyanate de toluène	584-84-9	CIRC Gp 2B; R42					Élevée
2,6- diisocyanate de toluène	91-08-7	CIRC Gp 2B; R42					Élevée
trichlorobenzène - tous isomères	87-61-6/120-82-1/108-70-3/1002-48-1	Nocif				1,4	Basse
trichloroéthane	Cf. 1,1,1- ou 1,1,2- trichloroéthane						
1,1,1-trichloroéthane (chloroforme méthylique)	71-55-6	Nocif	0,2	0,12	110	400	Moyenne
1,1 ,2-trichloroéthane	79-00-5	Nocif				16	Basse
trichloroéthylène	79-01-6	Cat. 3 cancérigène	8			1,36	Moyenne
trichlorofluorométhane (CFC-11)	75-69-4	-		1,0	4000		Moyenne
trichlorométhane	Cf. chloroforme						
trichlorotoluène	98-07-7	CIRC Gp 2B					Moyenne
2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (chlorure d'acide cyanurique)	108-77-0	Nocif					Basse
1 , 1 , 1 - trichlorotrifluoroéthane (CFC 113a)	359-28-4	-			5000	45	Moyenne
tridécano	629-50-5	-					Basse
a tridécano	2437-56-1	-					Basse
triéthanolamine	102-71-6	Non classé				0,37	Basse
triéthylamine	121-44-8	Nocif					Basse
hydrochlorure de triéthylamine	554-68-7	-					Basse
triéthylène glycol	112-27-6	Non classé					Basse
trifluorométhane (freon 23)	75-46-7	-			12100		Moyenne
trifluraline	1582-09-8	Nocif ⁹					Basse
anhydride trimellitique	5520-30-7	R42				2,70	Élevée
triméthylamine	75-50-3	Non classé					Basse
1,2,3-triméthylbenzène	526-73-8	-	125			0,55	Moyenne
1,2,4-triméthylbenzène	95-63-6	Nocif	132			0,55	Moyenne
1 ,3,5-triméthylbenzène	Cf.mésitylène						
triméthylbenzène (isomères mélangés)	25551-13-7	Non classé					Moyenne ⁶
triméthylcyclohexanes		-					Basse
3,5,5-triméthyl-2-cyclohexen-1 -un	Cf. isophorone						
triméthylfluorosilane	420-56-4	-					Basse
2,2,4-triméthylhexane	16747-26-5	-					Basse
2,2,5-triméthylhexane	3522-94-9	-					Basse
2,2,4-triméthylpentane- 1 ,3-diols mono(2-m éthyl) propanoate	540-84-1	-					Basse
undécène	1120-21-4	-	62				Basse
ndécène		-					Basse
urée	57-13-6	Non classé					Basse
valéraldéhyde	Cf. pentanal						
Acétate vinylique	108-05-4	Non classé				0,09	Basse
chlorure de vinyle	Cf. chloroéthane						
cyclohexane vinylique	695-12-5	Non classé					Basse
chlorure de vinylidène	Cf. 1,1-dichloroéthane						
toluène vinylique	25013-15-4	Non classé				48	Basse
white spirit	64742-88-7	-					Basse

xylène (mélange d'isomères)	1330-20-7	Nocif				0,16	Moyenne ⁶
m-xylène (1,3 diméthyl benzène)	108-38-3	Nocif	109			0,016	Moyenne
o-xylène (1,2 diméthyl benzène)	95-47-6	Nocif	83			0,77-23,6	Basse
p-xylène (1,4 diméthyl benzène)	106-42-3	Nocif	95			0,016	Moyenne

¹POCP = Potentiel de Création d'Ozone Photochimique ; voir Section 6.3.

²PDO = Potentiel de Destruction de l'Ozone ; voir Section 6.4

³PRP = Potentiel de Réchauffement de la Planète ; voir Section 6.5

⁴ Valeur Seuil des Odeurs, voir Section 6.6

⁵ Ces substances sont agrochimiques et peuvent avoir des effets secondaires sur d'autres organismes que celui de l'homme. 6 Sur la base du POCP.

⁷ Considéré comme extrêmement toxique et polluants organiques persistants.

⁸ Sensibilisateur à des concentrations extrêmement faibles.