

Chapitre 78 - Le raffinage du pétrole

LE RAFFINAGE DU PÉTROLE

Richard S. Kraus

Généralités

Le raffinage du pétrole débute par la distillation, ou fractionnement, du pétrole brut en vue de le séparer en différents groupes d'hydrocarbures. Les produits obtenus dépendent directement des caractéristiques du brut traité. On transforme ensuite la plupart de ces produits de distillation en produits plus facilement utilisables, en modifiant leurs structures physique et moléculaire par craquage, reformage et par d'autres procédés de conversion, puis on soumet les produits obtenus à divers procédés de traitement et de séparation tels que l'extraction, l'hydrocraquage et l'adoucissement pour aboutir aux produits finis. Dans les raffineries les plus simples, on s'en tient habituellement à la distillation atmosphérique et à la distillation sous vide, alors que, dans les raffineries intégrées, on procède au fractionnement, à la conversion, au traitement et au mélange, ainsi qu'à la production de lubrifiants, de fiouls lourds et de bitumes; ces raffineries peuvent aussi comporter des installations de traitement pétrochimique.

La première raffinerie, ouverte en 1861, produisait du kérosène par simple distillation atmosphérique, et du goudron et du naphta comme sous-produits. On s'est vite rendu compte qu'il était possible de produire des lubrifiants de haute qualité par distillation sous vide du pétrole. Toutefois, pendant trente années encore, le kérosène demeura le produit le plus demandé par les consommateurs. Deux événements majeurs ont modifié cette situation:

- l'invention de l'ampoule électrique, qui a fait baisser la demande de kérosène; et
- l'invention du moteur à combustion interne, qui a créé une demande de carburant diesel et d'essence (naphta).

Avec l'avènement de la production de masse et la première guerre mondiale, le nombre de véhicules fonctionnant à l'essence a augmenté dans des proportions considérables et la demande d'essence a progressé en conséquence. Toutefois, la distillation atmosphérique et la distillation sous vide ne permettaient d'obtenir qu'une quantité limitée d'essence à partir du pétrole brut. Le premier procédé de craquage thermique a été mis au point en 1913. Il consiste à soumettre les fiouls lourds à de fortes pressions et à une chaleur intense, ce qui scinde physiquement les grosses molécules en molécules plus petites et permet ainsi de produire de plus grandes quantités d'essence et de fiouls. A la fin des années trente a été mise au point la viscoréduction, forme perfectionnée de craquage thermique permettant d'obtenir des produits plus intéressants et de plus grande valeur.

L'apparition des moteurs à essence turbochargés a suscité une demande d'essence à indice d'octane plus élevé possédant de meilleures propriétés antidétonantes. L'introduction, entre le milieu et la fin des années trente, de procédés de craquage catalytique et de polymérisation offrant des rendements supérieurs en essence et un indice d'octane plus élevé a permis de satisfaire cette demande. L'alkylation, autre procédé catalytique, a été mise au point au début des années quarante pour produire en plus grande quantité de l'essence aviation à indice d'octane élevé et des produits pétrochimiques de base qui servent de matières premières pour la fabrication d'explosifs et de caoutchouc synthétique. L'isomérisation catalytique a ensuite été élaborée pour produire, à partir d'hydrocarbures, de plus grandes quantités de matières premières pour l'alkylation.

Après la deuxième guerre mondiale, divers procédés nouveaux de reformage ont permis de produire, avec un rendement supérieur, de l'essence de meilleure qualité. Certains d'entre eux comportaient l'utilisation de catalyseurs ou d'hydrogène pour modifier les molécules et éliminer le soufre. Au cours des années soixante, la mise au point de catalyseurs plus efficaces et de procédés comme l'hydrocraquage et le reformage visait à accroître le rendement et à améliorer les propriétés antidétonantes. Ces procédés catalytiques ont également permis de produire des molécules possédant une liaison double (alcènes), ce qui a été à la base de l'industrie pétrochimique moderne.

Le nombre et les types de procédés utilisés dans les raffineries modernes dépendent avant tout de la nature de la matière première brute et des exigences relatives aux produits finis. Ils sont aussi fonction de divers facteurs économiques: prix du brut, valeur des produits et accès à l'eau, à l'électricité, aux réseaux de transport, etc. L'ordre chronologique dans lequel les divers procédés ont été introduits est indiqué au [tableau 78.1](#).

Tableau 78.1 Historique succinct des procédés de raffinage

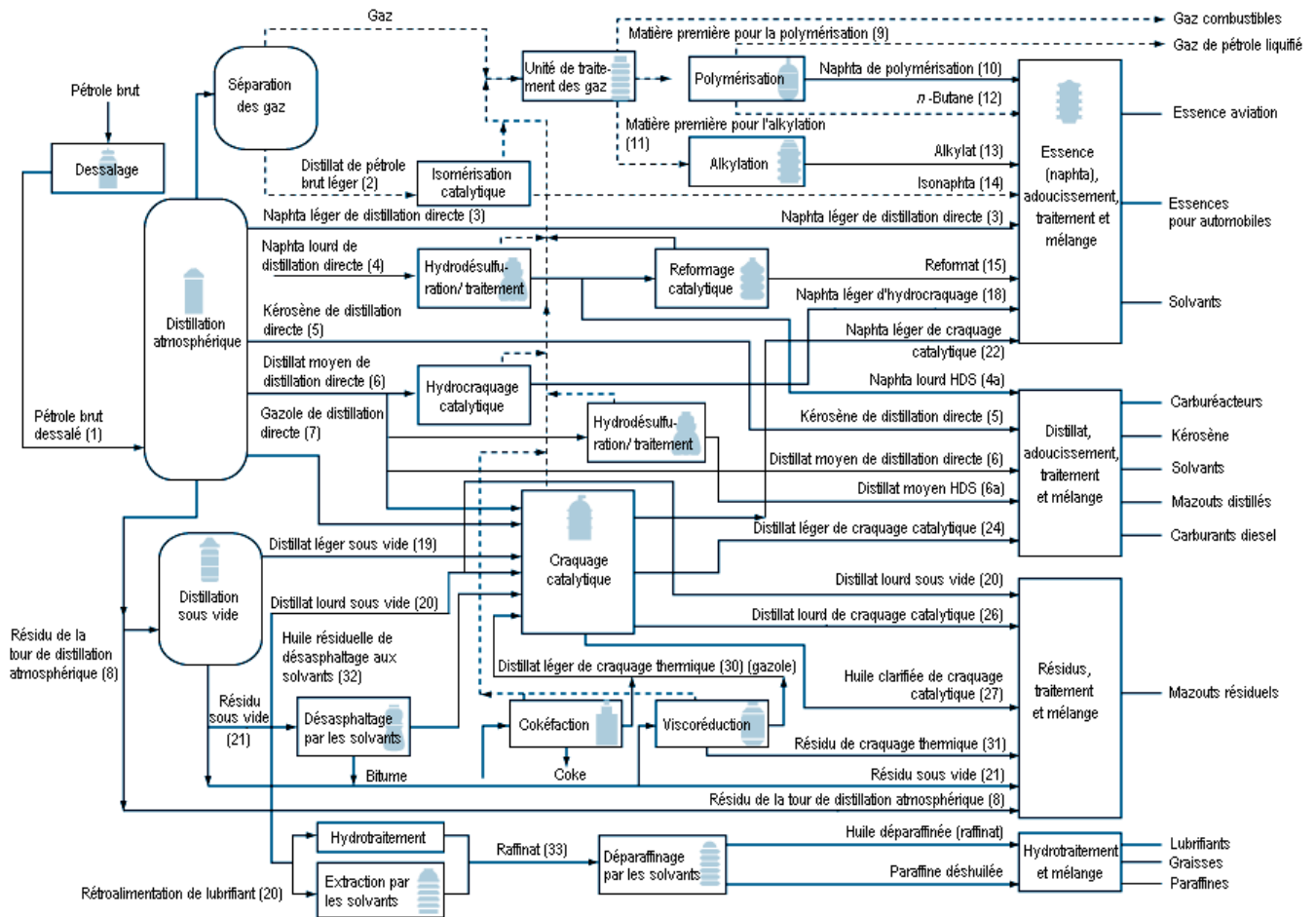
Année	Procédé	But	Sous-produits
1862	Distillation atmosphérique	Production de kérosène	Naphta, goudron, etc.
1870	Distillation sous vide	Lubrifiants (à l'origine) Charges de craquage (années trente)	Bitume résiduel Charges de cokéfaction
1913	Craquage thermique	Production accrue d'essence	Résidus, fioul lourd
1916	Adoucissement	Réduction de la teneur en soufre et de l'odeur	Soufre
1930	Reformage thermique	Amélioration de l'indice d'octane	Résidus
1932	Hydrogénation	Élimination du soufre	Soufre
1932	Cokéfaction	Production de bases essences	Coke
1933	Extraction par les solvants	Amélioration de l'indice de viscosité des lubrifiants	Produits aromatiques

1935	Déparaffinage par les solvants	Amélioration du point d'écoulement	Paraffines
1935	Polymérisation catalytique	Amélioration du rendement en essence et de l'indice d'octane	Charges pétrochimiques
1937	Craquage catalytique	Essence à indice d'octane plus élevé	Matières premières pétrochimiques
1939	Viscoréduction	Réduction de la viscosité	Quantité accrue de distillat, de goudron
1940	Alkylation	Amélioration du rendement en essence et de l'indice d'octane	Essence aviation à indice d'octane élevé
1940	Isomérisation	Production de charges d'alkylation	Naphta
1942	Craquage catalytique fluide	Amélioration du rendement en essence et de l'indice d'octane	Matières premières pétrochimiques
1950	Désasphaltage	Charge de craquage accrue	Bitume
1952	Reformage catalytique	Conversion du naphta de moindre qualité	Produits aromatiques
1954	Hydrodésulfuration	Élimination du soufre	Soufre
1956	Adoucissement par inhibiteur	Élimination des mercaptans	Disulfures
1957	Isomérisation catalytique	Conversion en molécules à indice d'octane élevé	Charges d'alkylation
1960	Hydrocraquage	Qualité accrue et teneur en soufre moindre	Charges d'alkylation
1974	Déparaffinage catalytique	Amélioration du point d'écoulement	Paraffines
1975	Hydrocraquage résiduel	Amélioration du rendement en essence à partir de résidus	Résidus lourds

Les opérations et les procédés de raffinage de base

Les opérations et les procédés de raffinage du pétrole peuvent être classés en quelques grandes catégories: séparation, conversion, traitement, formulation, mélange, opérations de raffinage auxiliaires et opérations de raffinage sans traitement. Pour un schéma simplifié, voir la [figure 78.1](#).

Figure 78.1 Schéma des procédés de raffinage



Note: les nombres entre parenthèses font référence à des circuits types du schéma de traitement. HDS = produits hydrodésulfurés.

Source: Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Séparation . Le pétrole brut est séparé physiquement par fractionnement, dans des tours de distillation atmosphérique et sous vide, en groupes d'hydrocarbures possédant différents intervalles d'ébullition, appelés «fractions» ou «coupes».

Conversion . Les procédés de conversion utilisés pour modifier la taille ou la structure des molécules d'hydrocarbures comprennent:

- la décomposition (division) par hydrocraquage, craquage thermique et catalytique, cokéfaction et viscoréduction;
- l'unification (combinaison) par alkylation et polymérisation;
- l'altération par isomérisation et reformage catalytique;
- le traitement.

Traitement . Depuis les débuts du raffinage, différentes méthodes de traitement ont été utilisées pour éliminer les composés non hydrocarbonés, les impuretés et les autres constituants qui peuvent nuire aux caractéristiques de performance des produits finis ou réduire l'efficacité des procédés de conversion. Le traitement comporte à la fois des réactions chimiques et une séparation physique, comme la dissolution, l'absorption ou la précipitation, faisant appel à une variété et à une combinaison de procédés. Les méthodes de traitement comprennent l'élimination ou la séparation des composés aromatiques et des naphthènes, ainsi que l'élimination des impuretés et des contaminants indésirables. On utilise des acides et des composés adoucissants pour désulfurer le pétrole brut avant le raffinage et pour traiter les produits durant et après le traitement. Parmi les autres méthodes, on peut citer le dessalage du brut, l'adoucissement chimique, le traitement à l'acide, le traitement à la terre par contact, l'hydrodésulfuration, le raffinage aux solvants, le lavage à la soude caustique, l'hydrotraitement, le séchage, l'extraction par solvants et le déparaffinage aux solvants.

Formulation et mélange consistent à mélanger et à combiner des fractions d'hydrocarbures, des additifs et d'autres composés pour obtenir des produits finis possédant des caractéristiques de performance spécifiques.

Opérations de raffinage auxiliaires . Parmi les autres opérations de raffinage nécessaires lors du traitement des hydrocarbures, on compte la récupération des fractions légères, l'extraction des eaux acides, le traitement et le refroidissement des déchets solides, des eaux usées et des eaux de procédé, la production d'hydrogène, la récupération du soufre et le traitement des gaz acides et des gaz de queue. D'autres installations fournissent des catalyseurs, des réactifs, de la vapeur, de l'air, de l'azote, de l'oxygène, de l'hydrogène et des gaz combustibles.

Opérations de raffinage sans traitement . Toutes les raffineries ont une multitude d'installations, d'équipements et de systèmes qui sont indispensables aux opérations de traitement des hydrocarbures telles que la production de chaleur et d'électricité, le transport des produits, les réservoirs de stockage, l'expédition et la manutention, les torchères et les systèmes de décharge, les fours et les appareils de chauffage, les alarmes et les capteurs, l'échantillonnage, les essais et l'inspection. Parmi les installations ne servant pas au traitement figurent les dispositifs de lutte contre l'incendie, d'alimentation en eau et de protection, de réduction du bruit et de lutte contre la pollution, les laboratoires, les salles de commande, les entrepôts, les ateliers d'entretien et les bâtiments de l'administration.

Les principaux produits de raffinage du pétrole brut

Le raffinage du pétrole n'a cessé d'évoluer pour répondre à la demande des consommateurs souhaitant obtenir des produits plus nombreux et de meilleure qualité. Au départ, il s'agissait de produire du kérosène pour disposer d'une source de combustible d'éclairage moins onéreuse et

supérieure à l'huile de baleine. La mise au point du moteur à combustion interne a conduit à la production de benzène, d'essence et de carburant diesel. L'avènement de l'aviation a nécessité la production d'essences spéciales à indice d'octane élevé et de carburateurs qui sont une forme perfectionnée du produit raffiné d'origine, le kérosène. Les raffineries modernes livrent des produits très divers dont beaucoup sont utilisés comme matières premières pour le craquage et la fabrication de lubrifiants ainsi que pour l'industrie pétrochimique. D'une manière générale, on peut classer ces produits en combustibles, matières premières de l'industrie pétrochimique, solvants, huiles, graisses, lubrifiants et produits spéciaux tels que les paraffines, les bitumes et le coke de pétrole (voir [tableau 78.2](#)).

Tableau 78.2 Principaux produits du raffinage du pétrole brut

Gaz d'hydrocarbures	Utilisations
Gaz liquéfiés	Gaz domestique et gaz industriel Gaz carburant pour moteurs Gaz d'éclairage Ammoniac Engrais synthétiques Alcools Solvants et acétone Plastifiants Résines et fibres pour plastiques et textiles Peintures et vernis
Matières premières pour l'industrie chimique	Produits du caoutchouc
Noir de carbone	Encres d'imprimerie Industrie du caoutchouc
Distillats légers	
Naphtas légers	Oléfines Solvants et diluants Solvants d'extraction Matières premières pour l'industrie chimique
Naphtas intermédiaires	Essence aviation et essence pour automobiles Solvants de nettoyage à sec
Naphtas lourds	Carburateurs militaires Carburateurs et kérosène Carburants pour tracteurs
Gazole	Charge de craquage Huile de chauffage et carburant diesel Combustible pour la métallurgie Huile d'absorption pour l'extraction du benzène et de l'essence
Distillats lourds	
Huiles techniques	Huiles pour textiles Huiles médicinales et cosmétiques Huile blanche pour l'industrie de l'alimentation
Huiles de lubrification	Huile pour transformateur et huile à broche Huiles pour moteurs Huiles pour machines et compresseurs Huiles pour turbines et huiles hydrauliques Huiles pour transmission Huiles d'isolation pour machines et câbles Huiles pour essieux, engrenages et moteurs à vapeur Huiles pour traitement des métaux, huiles de coupe et de meulage Huiles de refroidissement et huiles antirouilles Huiles pour échangeurs de chaleur Graisses et produits lubrifiants Huiles pour encres d'imprimerie
Paraffines	Industrie du caoutchouc Produits pharmaceutiques et cosmétiques Industries de l'alimentation et du papier Bougies et allumettes
Résidus	
Pétrolatum	Vaseline Produits cosmétiques Antirouilles et lubrifiants Produits d'enrobage de câbles
Fioul résiduel	Huile pour chaudière et fioul pour procédé
Bitumes	Bitumes routiers Matériaux pour toitures Lubrifiants asphaltiques Isolation et protection de fondations Produits en papier imperméable à l'eau

Sous-produits du raffinage	
Coke	Electrodes et combustible
Sulfonates	Emulsifiants
Acide sulfurique	Engrais synthétiques
Soufre	Produits chimiques
Hydrogène	Reformage des hydrocarbures

Dans le traitement des hydrocarbures, un certain nombre de substances chimiques sont consommées ou produites. Voici une brève description des substances liées de façon spécifique au raffinage:

Le dioxyde de soufre

Les gaz de carneau produits par la combustion de combustibles à forte teneur en soufre contiennent généralement des quantités importantes de dioxyde de soufre qui sont habituellement éliminées par lavage à l'eau.

Les produits caustiques

On ajoute des produits caustiques à l'eau de dessalage pour neutraliser les acides et réduire la corrosion. On en ajoute aussi au pétrole brut dessalé pour réduire les quantités de chlorures corrosifs dans les distillats de tête des tours de distillation atmosphérique. Des produits caustiques sont également utilisés pour les procédés de traitement lors du raffinage pour extraire des hydrocarbures les contaminants qu'ils contiennent.

Les oxydes d'azote et le monoxyde de carbone

Les gaz de carneau peuvent contenir jusqu'à 200 ppm d'oxyde nitrique qui réagit lentement avec l'oxygène pour former du dioxyde d'azote. L'oxyde nitrique n'est pas éliminé par lavage à l'eau, mais le dioxyde d'azote peut se dissoudre dans l'eau et former de l'acide nitrique et de l'acide nitreux. En général, à moins que la combustion ne soit anormale, les gaz de carneau n'ont qu'une faible concentration de monoxyde de carbone.

Le sulfure d'hydrogène

La plupart des pétroles bruts renferment à l'état naturel du sulfure d'hydrogène; celui-ci se forme en outre lors du traitement par décomposition de composés soufrés instables. Le sulfure d'hydrogène est un gaz extrêmement toxique, incolore, inflammable, plus dense que l'air et soluble dans l'eau. Il a une odeur d'œuf pourri perceptible à des concentrations nettement inférieures à sa limite d'exposition, qui est très faible. Cette odeur ne saurait cependant constituer un avertissement suffisant, car l'odorat est presque immédiatement désensibilisé lors d'une exposition. Il faut prévoir des détecteurs spéciaux pour signaler la présence de sulfure d'hydrogène et porter un appareil de protection respiratoire approprié en présence de ce gaz. L'exposition à de faibles concentrations de sulfure d'hydrogène provoque des irritations, des étourdissements et des maux de tête; une exposition à des concentrations supérieures aux limites prescrites entraîne une dépression du système nerveux et peut être fatale.

L'eau acide

L'eau acide est de l'eau chargée de sulfure d'hydrogène, d'ammoniac, de phénols, d'hydrocarbures et de composés soufrés de faible masse moléculaire, produite par le procédé. Elle se forme lors de la distillation par revaporisation à la vapeur d'eau de fractions pétrolières, de la régénération de catalyseurs ou de la revaporisation à la vapeur d'eau du sulfure d'hydrogène durant l'hydrotraitement et l'hydrofinissage. De l'eau acide est également produite lorsqu'on ajoute de l'eau pour absorber le sulfure d'hydrogène et l'ammoniac.

L'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique

L'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique sont utilisés comme catalyseurs dans les procédés d'alkylation. L'acide sulfurique est aussi utilisé dans certains procédés de traitement.

Les catalyseurs solides

On utilise dans les procédés de raffinage un certain nombre de catalyseurs solides de formes physiques diverses, allant des pastilles aux granulés et aux poussières et ayant des compositions diverses elles aussi. On utilise des catalyseurs faits de pastilles extrudées dans les procédés à lit fixe et à lit mobile, et des catalyseurs sous la forme de fines particules sphériques dans les procédés à lit fluidisé. Les catalyseurs utilisés dans les procédés de désulfuration sont imprégnés de cobalt, de nickel et de molybdène. On emploie dans les unités de craquage des catalyseurs à fonction acide comme des argiles naturelles, de la silice alumine ou des zéolites artificielles. Les catalyseurs à fonction acide imprégnés de platine ou d'autres métaux nobles sont réservés aux procédés d'isomérisation et de reformage. Les catalyseurs usés demandent une manipulation spéciale et des précautions contre tout risque d'exposition, car ils peuvent contenir des métaux, des huiles aromatiques, des composés aromatiques polycycliques cancérigènes, ainsi que d'autres matières dangereuses. Ils peuvent aussi être pyrophoriques.

Les combustibles et les carburants

Les principaux produits utilisés comme combustibles et carburants sont les gaz de pétrole liquéfiés, l'essence, le kérosène, les carburateurs, les carburants diesel, le mazout et les résidus de raffinage.

Gaz de pétrole liquéfiés (GPL) . Ils sont constitués d'un mélange d'hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques comme le propane et le butane. Ils servent de combustible et sont stockés et manipulés sous la forme de liquides sous pression. Ils ont un point d'ébullition compris entre - 74 °C et + 38 °C environ. Ils sont incolores et leurs vapeurs sont plus denses que l'air et extrêmement inflammables. Leurs principales qualités, du point de vue de la sécurité et de la santé au travail, sont leur pression de vapeur peu élevée et leur faible teneur en contaminants.

Essence . L'essence automobile — qui est un mélange de fractions d'hydrocarbures à point d'ébullition relativement bas comprenant, entre autres, le reformat, l'alkylat, le naphtha aliphatique (naphtha léger obtenu par distillation directe), le naphtha aromatique (naphtha obtenu par craquage thermique et catalytique) et des additifs — est le produit de raffinage le plus important. L'essence de base a un point d'ébullition compris entre la température ambiante et 204 °C environ et un point d'éclair inférieur à - 40 °C. Les caractéristiques les plus importantes de l'essence sont l'indice d'octane (propriétés antidétonantes), la volatilité (démarrage et bouchon de vapeur) et la pression de vapeur (protection de l'environnement). On utilise des additifs pour améliorer les propriétés de l'essence et protéger le moteur contre l'oxydation et la formation de rouille. L'essence aviation est un produit à indice d'octane élevé formulé spécialement pour assurer une bonne performance à haute altitude.

L'addition à l'essence de tétraéthylplomb ou de tétraméthylplomb permet d'améliorer l'indice d'octane et les propriétés antidétonantes. Compte tenu des effets nocifs du plomb présent dans les gaz d'échappement des véhicules, ces additifs ne sont plus utilisés couramment, sauf dans l'essence d'aviation.

Pour améliorer les propriétés antidétonantes de l'essence sans plomb et réduire les émissions de monoxyde de carbone qu'elle produit, on a remplacé le tétraéthylplomb et le tétraméthylplomb par de l'éthyl-*tert*-butyl éther (ETBE), du méthyl-*tert*-butyl éther (MTBE), ou du méthyl-*tert*-amyl éther (TAME) et d'autres composés oxygénés.

Carburéacteurs et kérosènes . Les kérosènes sont des mélanges de paraffines et de naphthènes contenant en général moins de 20% d'hydrocarbures. Ils ont un point d'éclair supérieur à 38 °C et un point d'ébullition compris entre 160 °C et 288 °C. Les kérosènes sont utilisés pour l'éclairage et le chauffage, comme solvants et comme constituants des carburants diesel. Les carburéacteurs sont des distillats moyens dont les principales qualités sont le point de congélation, le point d'éclair et le point de fumée. Les carburéacteurs commerciaux et les carburéacteurs militaires ont un point d'ébullition compris entre 191 °C et 274 °C et entre 55 °C et 288 °C, respectivement.

Fiouls légers . Les carburants diesel et les fiouls domestiques sont des mélanges de couleur pâle constitués de paraffines, de naphthènes et d'hydrocarbures aromatiques. Ils peuvent aussi contenir des quantités modérées d'oléfines. Les fiouls légers ont un point d'éclair supérieur à 60 °C et leur point d'ébullition est compris entre 163 °C et 371 °C environ. Ils sont souvent soumis à un traitement d'hydrodésulfuration destiné à améliorer leur stabilité. Ce sont des produits combustibles; lorsqu'ils sont chauffés, ils peuvent dégager des vapeurs susceptibles de former avec l'air des mélanges inflammables. Les qualités des fiouls légers sont un point d'éclair et un point d'écoulement qui peuvent être contrôlés, une combustion propre, l'absence de dépôts dans les réservoirs et un indice de cétane dans les carburants diesel assurant un bon démarrage et une bonne combustion.

Combustibles résiduels . Dans de nombreuses installations commerciales et industrielles et de nombreux navires, on utilise des combustibles résiduels ou des mélanges constitués de combustibles résiduels et de fiouls légers comme sources d'énergie ou de chaleur ou pour des opérations de traitement. Les combustibles résiduels sont des mélanges liquides très visqueux de couleur foncée; ce sont des hydrocarbures à grosses molécules qui ont un point d'éclair supérieur à 121 °C et un point d'ébullition élevé. Leurs caractéristiques les plus importantes sont la viscosité et la faible teneur en soufre (protection de l'environnement).

Considérations de sécurité et de santé

Le principal danger associé aux GPL et à l'essence est le risque d'incendie. Du fait de leur grande volatilité et de leur inflammabilité élevée, les produits à faible point d'ébullition s'évaporent facilement dans l'air et forment des vapeurs inflammables. C'est un risque reconnu qui exige des précautions particulières en matière de stockage, de confinement et de manutention, et des mesures de sécurité permettant de maîtriser les risques de dégagement de vapeurs et les sources d'inflammation. Les produits moins volatils comme le kérosène et le carburant diesel devraient aussi être manipulés avec précaution pour prévenir tout déversement et inflammation éventuels, car leurs vapeurs sont elles aussi combustibles lorsqu'elles se mélangent à l'air à des concentrations se situant dans la plage d'inflammabilité. Pour réduire les risques d'inflammation dans les atmosphères contenant des vapeurs combustibles, les concentrations dans l'air sont souvent limitées, selon les règlements appliqués par les entreprises et les autorités, à 10% au maximum de la limite inférieure d'explosibilité (LIE) pour les vapeurs de produits inflammables très volatils, et à 20% au maximum de la LIE pour les vapeurs de produits combustibles moins volatils.

Bien que la concentration de vapeurs d'essence dans l'air soit généralement limitée pour des raisons de sécurité à 10% au plus de la LIE, cette valeur reste très supérieure aux limites d'exposition à respecter pour des considérations de santé. En effet, l'inhalation de petites quantités de vapeurs d'essence présentes dans l'air à des concentrations beaucoup plus basses que la LIE peut causer une irritation, des maux de tête et des étourdissements, tandis qu'une inhalation de produits à des concentrations plus élevées peut entraîner une perte de connaissance et éventuellement la mort. Il peut aussi y avoir des effets à long terme sur la santé. L'essence contient, par exemple, du benzène, un composé cancérigène connu pour lequel la limite d'exposition admissible n'est que de quelques ppm. Par conséquent, même dans une atmosphère dont la concentration en vapeurs d'essence est inférieure à 10% de la LIE, il faut prendre des précautions appropriées en matière d'hygiène industrielle, par exemple porter un appareil de protection respiratoire approprié et prévoir une aspiration localisée.

Dans le passé, de nombreuses essences contenaient du tétra-éthylplomb ou du tétraméthylplomb comme additifs antidétonants; ces substances sont toxiques et présentent un grave risque d'absorption de plomb par contact cutané ou par inhalation. Les réservoirs et autres récipients ayant contenu à un moment ou à un autre de l'essence au plomb doivent être ventilés, nettoyés avec soin, testés à l'aide d'un appareil spécial permettant de déterminer la présence de plomb dans l'air et certifiés exempts de plomb de façon que les travailleurs puissent y pénétrer sans appareil de protection respiratoire autonome ou à adduction d'air, même lorsque la concentration en oxygène est normale et que les réservoirs contiennent de l'essence sans plomb ou d'autres produits.

Les fractions gazeuses tirées du pétrole et les combustibles les plus volatils ont un effet légèrement anesthésique, en général inversement proportionnel à leur masse moléculaire. L'inhalation de combustibles liquides à faible point d'ébullition, comme l'essence et le kérosène, peut provoquer une grave pneumonie de type chimique; il ne faut donc pas siphonner ces produits en aspirant avec la bouche et les ingérer accidentellement. Les gaz et les vapeurs peuvent aussi être présents en concentrations suffisamment élevées pour faire tomber la concentration d'oxygène dans l'air au-dessous du seuil nécessaire à la respiration. On maintient généralement les vapeurs dangereuses en deçà de leur limite d'exposition et les concentrations d'oxygène dans la plage nécessaire à la respiration en purgeant ou en ventilant le milieu.

Il faut limiter l'exposition aux distillats de craquage, car ces produits contiennent de petites quantités d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), qui sont des substances cancérigènes. L'exposition à de l'essence, à du kérosène et à des fiouls légers peut aussi provoquer une dermatite, car ces substances ont tendance à détruire les graisses de la peau. La prévention consiste à porter un équipement de protection individuelle, à appliquer une crème protectrice, à réduire la fréquence des contacts et à observer une bonne hygiène individuelle, comme se laver les mains avec de l'eau tiède et du savon et non avec de l'essence, du kérosène ou des solvants. Certaines personnes ont une sensibilité cutanée particulière aux colorants ajoutés à l'essence et aux autres distillats.

Les combustibles résiduels renferment des traces de métaux ainsi que parfois du sulfure d'hydrogène, substance extrêmement toxique. Les combustibles résiduels contenant de grandes quantités de produits de craquage dont le point d'ébullition est supérieur à 370 °C recèlent des HAP cancérigènes. Il faut éviter toute exposition répétée à ces combustibles sans équipement de protection individuelle approprié, en particulier lors de l'ouverture des réservoirs, car il peut se produire un dégagement de sulfure d'hydrogène.

Les matières premières pétrochimiques

De nombreux produits provenant du raffinage du pétrole brut, tels que l'éthylène, le propylène et le butadiène, sont des hydrocarbures oléfiniques obtenus par craquage, servant de matières premières dans l'industrie pétrochimique en vue de la production de plastiques, d'ammoniac, de caoutchouc synthétique, de glycol, etc.

Les solvants pétroliers

Divers composés purs, comprenant le benzène, le toluène, le xylène, l'hexane et l'heptane, sont destinés à être utilisés comme solvants; ces produits ont un point d'ébullition et une composition en hydrocarbures étroitement contrôlés. On peut classer les solvants, selon leur composition, en solvants aromatiques ou non aromatiques. Leur utilisation comme diluants pour peintures, produits de nettoyage à sec, dégraissants, solvants industriels, solvants pour pesticides, etc. est généralement déterminée par leur point d'éclair, qui peut aller d'une valeur nettement inférieure à -18 °C à plus de 60 °C.

Les solvants présentent des risques semblables à ceux des combustibles dans la mesure où ceux d'entre eux qui ont un point d'éclair faible sont inflammables; leurs vapeurs, mélangées à l'air dans la plage d'inflammabilité, peuvent s'enflammer spontanément. Les solvants aromatiques sont généralement plus toxiques que les non aromatiques.

Les huiles de procédé

Les huiles de procédé comprennent les distillats à haut point d'ébullition obtenus par distillation directe à la pression atmosphérique ou sous vide, ainsi que les distillats produits par craquage catalytique ou craquage thermique. Ces mélanges complexes, qui contiennent de grosses molécules d'hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques comptant plus de 15 atomes de carbone, sont utilisés comme matières premières pour le craquage et la fabrication de lubrifiants. Les huiles de procédé ont une viscosité assez élevée, un point d'ébullition se situant entre 260 °C et 538 °C et un point d'éclair supérieur à 121 °C.

Ces huiles irritent la peau et contiennent des concentrations élevées de HAP, ainsi que des composés renfermant du soufre, de l'azote et de l'oxygène. Il faut éviter d'inhaler les vapeurs et les brouillards d'huile et protéger la peau en portant un équipement de protection individuelle et en observant une hygiène individuelle rigoureuse.

Les lubrifiants et les graisses

Les huiles lubrifiantes de base sont obtenues par des procédés spéciaux de raffinage afin de répondre aux exigences particulières des consommateurs. Ce sont des mélanges d'huiles paraffiniques, naphthéniques et aromatiques légèrement ou moyennement colorés, faiblement volatils, ayant une viscosité de moyenne à élevée et des points d'ébullition compris entre 371 °C et 538 °C. Des additifs — tels que les désémulsifiants, antioxydants et améliorants de l'indice de viscosité — sont ajoutés à ces huiles de base pour leur conférer les caractéristiques d'huiles moteurs, d'huiles turbines, d'huiles hydrauliques, de graisses industrielles, de lubrifiants, d'huiles pour engrenages et d'huiles de coupe. Un indice de viscosité élevé permet de réduire les variations de viscosité dans des conditions de température variables; c'est la qualité la plus importante des huiles lubrifiantes de base. Cette caractéristique peut déjà être présente dans l'huile d'alimentation brute ou être obtenue grâce à l'utilisation de produits qui améliorent l'indice de viscosité. On ajoute des détergents pour maintenir en suspension les boues formées durant la mise en œuvre des huiles.

Les graisses sont des mélanges d'huiles lubrifiantes et de savons métalliques auxquels on ajoute, à des fins spéciales, des matières telles que l'amiant*, le graphite, le molybdène, des silicones ou du talc en vue d'améliorer leurs propriétés isolantes ou leur pouvoir lubrifiant. Les huiles utilisées dans la coupe et le traitement des métaux sont des huiles lubrifiantes contenant des additifs spéciaux, comme du chlore, du soufre et des acides gras, qui réagissent à la chaleur pour assurer la lubrification et la protection des outils de coupe. Des émulsifiants et des agents bactéricides sont ajoutés aux huiles de coupe hydrosolubles.

* Certains pays ont interdit l'utilisation de l'amiant. L'Union européenne prévoit une telle interdiction à partir de 2005.

Même si les huiles lubrifiantes ne sont pas irritantes et sont peu toxiques par elles-mêmes, les additifs qu'elles contiennent peuvent présenter un risque. Les utilisateurs devraient prendre connaissance des données relatives à la sécurité et à la santé fournies par le fabricant, pour déterminer les risques potentiels de chaque additif, lubrifiant, huile de coupe et graisse. La dermite constitue le risque principal; on peut se prémunir en portant un équipement de protection individuelle et en observant une hygiène rigoureuse. Il peut arriver que des travailleurs développent une sensibilité aux huiles de coupe ou aux lubrifiants; dans ce cas, il faut les réaffecter à un emploi ne comportant aucun risque de contact avec ces produits. L'exposition à des brouillards d'huiles de coupe et d'huiles à broche légères renfermant des constituants naphthéniques suscite certaines inquiétudes en raison des propriétés cancérigènes de ces substances; on peut réduire ce risque en utilisant un autre type d'huile, en prenant des mesures de prévention technique ou en portant un équipement de protection individuelle. Les risques d'exposition aux graisses sont comparables à ceux de l'exposition à des lubrifiants; il s'y ajoute les risques découlant des matières ou des additifs qu'elles contiennent.

Les produits spéciaux

La *paraffine* est utilisée pour protéger les produits alimentaires, comme ingrédient d'autres produits, par exemple les cosmétiques et le cirage, et dans la fabrication des bougies.

Le *soufre* est obtenu lors du raffinage. Il est conservé soit à l'état fondu dans des réservoirs chauffés, soit à l'état solide dans des récipients ou à l'extérieur.

Le *coke*, qui est du carbone presque pur, est utilisé à diverses fins allant de la fabrication d'électrodes à celle de briquettes, selon ses caractéristiques physiques qui dépendent du procédé de cokéfaction.

Le bitume, qui est utilisé comme revêtement des chaussées et dans les matériaux de couverture, doit résister à la plupart des produits chimiques et des conditions météorologiques.

Comme les paraffines et les bitumes sont solides à la température ambiante, il faut les stocker, les manipuler et les transporter à une température plus élevée, ce qui entraîne des risques de brûlure. La paraffine issue du pétrole est une matière si fortement raffinée qu'elle ne présente normalement aucun danger. Tout contact avec la peau risque d'obstruer les pores, ce que permettent d'éviter de bonnes pratiques d'hygiène. Des mesures de prévention technique ou le port d'un appareil respiratoire assurent une protection contre le sulfure d'hydrogène qui se dégage lorsque des réservoirs de bitume et de soufre fondu sont ouverts. Le soufre peut aussi s'enflammer facilement à des températures élevées. Le bitume (asphalte) est traité au chapitre n° 93, «Le bâtiment et les travaux publics», de l'*Encyclopédie*.

Les procédés de raffinage du pétrole

Le raffinage des hydrocarbures consiste à mettre en œuvre des produits chimiques, des catalyseurs, la chaleur et la pression pour séparer et combiner les types fondamentaux de molécules d'hydrocarbures présents à l'état naturel dans le pétrole brut en groupes similaires. Il permet aussi de réarranger les structures et les liaisons moléculaires pour obtenir des composés et des molécules d'hydrocarbures différents et plus intéressants. C'est le type d'hydrocarbure (paraffinique, naphthénique ou aromatique), davantage que les composés chimiques présents, qui est le facteur le plus important du procédé de raffinage.

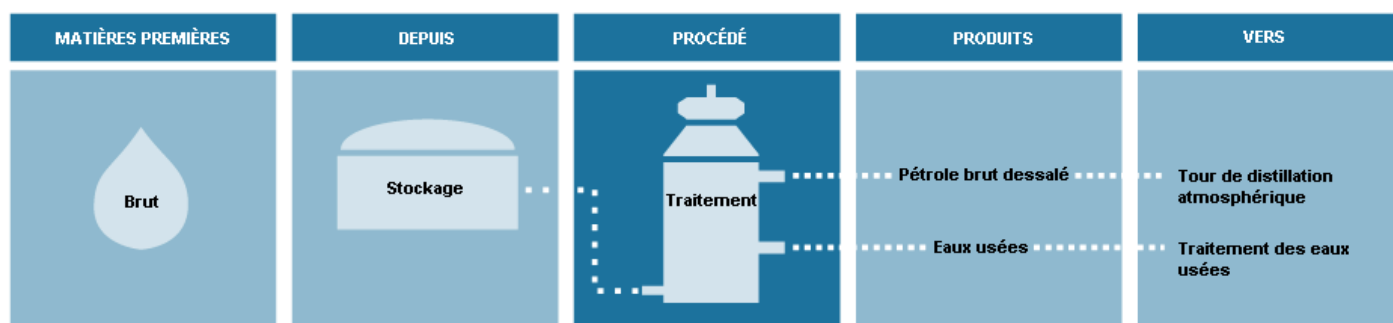
Il faut, partout dans la raffinerie, prévoir des méthodes de travail, des mesures de sécurité et l'utilisation de vêtements et d'équipements appropriés de protection individuelle, y compris des appareils de protection respiratoire pour se protéger du feu, de l'exposition aux produits chimiques, aux particules, à la chaleur et au bruit et lors des opérations de production, d'échantillonnage, d'inspection, de révision et d'entretien des installations. Comme la plupart des procédés de raffinage s'effectuent en continu et en vase clos, les probabilités d'exposition sont limitées. Des risques d'incendie subsistent néanmoins, même si les opérations de raffinage s'effectuent en circuit fermé, car les réchauffeurs, les fours et les échangeurs de chaleur des unités de production sont autant de sources d'inflammation en cas de fuite ou de rejet de liquides, de vapeurs ou de gaz d'hydrocarbures.

Le prétraitement du pétrole brut

Le dessalage

Le pétrole brut contient souvent de l'eau, des sels inorganiques, des solides en suspension et des traces de métaux solubles dans l'eau. La première étape du raffinage consiste à éliminer ces contaminants par dessalage (déshydratation) pour réduire la corrosion, le colmatage et l'encrassement des installations et empêcher l'empoisonnement des catalyseurs dans les unités de production. Le dessalage chimique, la séparation électrostatique et la filtration sont trois méthodes typiques de dessalage du pétrole brut. Dans le dessalage chimique, on ajoute de l'eau et des agents tensio-actifs (désémulsifiants) au pétrole brut, on chauffe pour dissoudre ou fixer à l'eau les sels et les autres impuretés, puis on conserve ce mélange dans un bac pour que la phase aqueuse décante. Dans le dessalage électrostatique, on applique des charges électrostatiques de tension élevée pour concentrer les gouttelettes en suspension dans la partie inférieure du bac de décantation. On ajoute des agents tensio-actifs uniquement lorsque le pétrole brut renferme beaucoup de solides en suspension. Un troisième procédé, moins courant, consiste à filtrer le pétrole brut chaud sur de la terre à diatomées. Dans les dessalages chimique et électrostatique, on chauffe la matière première brute jusqu'à une température comprise entre 66 °C et 177 °C, pour réduire la viscosité et la tension superficielle et faciliter ainsi le mélange et la séparation de l'eau; la température est limitée par la pression de vapeur du pétrole brut. Ces deux méthodes de dessalage sont réalisées en continu. Une base ou un acide sont parfois ajoutés pour ajuster le pH de l'eau de lavage; on peut aussi ajouter de l'ammoniac pour réduire la corrosion. Les eaux usées et les contaminants qu'elles contiennent sont repris à la partie inférieure du bac de décantation et acheminés vers l'unité d'épuration des eaux usées. Le pétrole brut dessalé est récupéré en continu à la partie supérieure du bac de décantation et envoyé à une tour de distillation atmosphérique (tour de fractionnement) (voir [figure 78.2](#)).

Figure 78.2 Procédé de dessalage (prétraitement)



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Si le dessalage est imparfait, il y aura encrassement des tubes réchauffeurs et des échangeurs de chaleur dans toutes les unités de production de la raffinerie, ce qui se traduira par une diminution des débits dans les circuits et une réduction de la vitesse de transfert de chaleur et causera des défaillances en raison d'une augmentation de la pression et de la température. Toute surpression dans l'unité de dessalage provoquera une panne.

La corrosion, due à la présence de sulfure d'hydrogène, de chlorure d'hydrogène, d'acides naphthéniques (organiques) et d'autres contaminants dans le pétrole brut, provoquera aussi des défaillances. Il y a corrosion lorsque des sels neutralisés (chlorure et sulfure d'ammonium) entrent en contact avec de l'eau de condensation. Comme le dessalage est un procédé en circuit fermé, il y a peu de risque d'exposition à du pétrole brut ou à des produits chimiques, sauf en cas de fuite ou de rejet. Un incendie peut se déclarer par suite d'une fuite dans les réchauffeurs, entraînant le rejet des constituants volatils du pétrole brut.

Il peut y avoir exposition à de l'ammoniac, à des désémulsifiants chimiques secs ainsi qu'à des bases ou des acides durant le dessalage. Il y a présence de sulfure d'hydrogène lorsqu'on procède au dessalage de pétroles bruts acides à des températures élevées. Selon la matière première brute et les produits de traitement utilisés, les eaux usées contiendront diverses quantités de chlorures, de sulfures, de bicarbonates, d'ammoniac,

d'hydrocarbures, de phénols et de solides en suspension. Si l'on procède à la filtration sur de la terre à diatomées, il faut limiter ou contrôler les expositions, car ce milieu de filtration peut contenir de très fines particules de silice qui sont dangereuses pour les voies respiratoires.

Les procédés de séparation du pétrole brut

La première étape du raffinage est le fractionnement du pétrole brut dans des tours de distillation atmosphérique et sous vide. Le pétrole brut chauffé est physiquement séparé en diverses fractions, ou fractions de distillation directe, différenciées par leurs plages de points d'ébullition et classées, par ordre de volatilité décroissante, en gaz, distillats légers, distillats moyens, gazole et résidus. Le fractionnement permet de séparer les différentes fractions car, en raison de la différence de température entre le bas et le haut de la tour, les constituants à point d'ébullition plus élevé se condensent à la partie inférieure de la tour, tandis que les fractions à point d'ébullition plus bas montent plus haut dans la tour avant de se condenser. Dans la tour, les vapeurs qui montent et les liquides qui descendent (reflux) se mélangent à des niveaux où leurs compositions sont en équilibre. La tour comporte à ces niveaux des plateaux qui permettent de soutirer les fractions liquides qui s'y condensent. Dans une unité typique à deux étages, la tour de distillation atmosphérique, qui produit des fractions et des distillats légers, est immédiatement suivie d'une tour de distillation sous vide dans laquelle sont traités les résidus de la distillation atmosphérique. Après la distillation, seuls quelques hydrocarbures peuvent être utilisés comme produits finis sans traitement supplémentaire.

La distillation atmosphérique

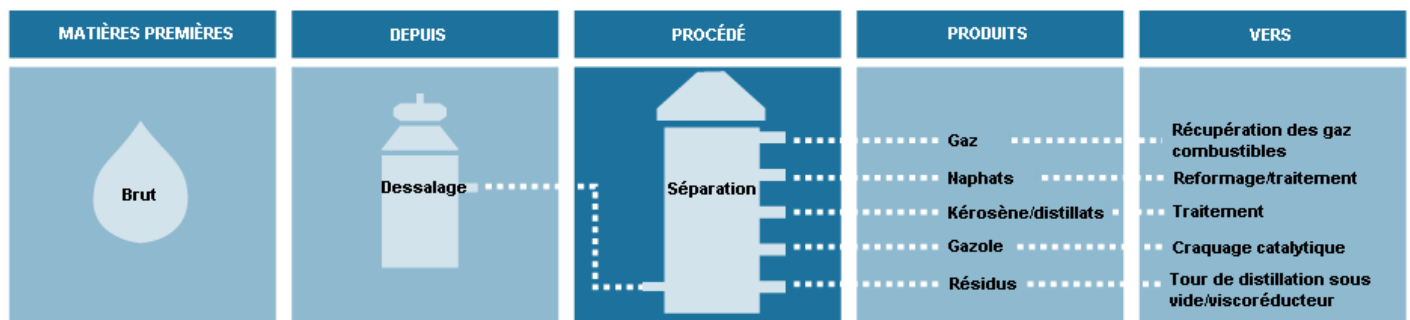
Dans les tours de distillation atmosphérique, le pétrole brut dessalé est préchauffé en utilisant la chaleur recyclée provenant des procédés. Cette charge est ensuite acheminée vers un réchauffeur à chauffage direct, puis vers le bas d'une colonne de distillation verticale, à des pressions légèrement supérieures à la pression atmosphérique et à des températures allant de 343 °C à 371 °C, pour éviter tout craquage thermique indésirable qui se produirait à des températures plus élevées. Les fractions légères (à bas point d'ébullition) se diffusent dans la partie supérieure de la tour, d'où elles sont soutirées en continu et acheminées vers d'autres unités en vue de subir un traitement plus poussé avant d'être mélangées et distribuées.

Les fractions ayant les points d'ébullition les plus bas, comme le gaz combustible et le naphta léger, sont soutirées au sommet de la tour sous forme de vapeurs. Le naphta, ou essence de distillation directe, est repris à la partie supérieure de la tour comme produit de tête. Ces produits sont utilisés comme matières premières et de reformage, essences de base, solvants et gaz de pétrole liquéfiés.

Les fractions ayant un intervalle d'ébullition intermédiaire, dont le gazole, le naphta lourd et les distillats, sont soutirées latéralement dans la section médiane de la tour. Elles sont soumises à des opérations de finition en vue d'être utilisées comme kérosène, carburant diesel, mazout, carburateurs, matières premières des unités de craquage catalytique et essences de base. Certaines de ces fractions liquides sont débarrassées de leurs produits plus légers qui sont réinjectés dans la tour comme reflux descendants.

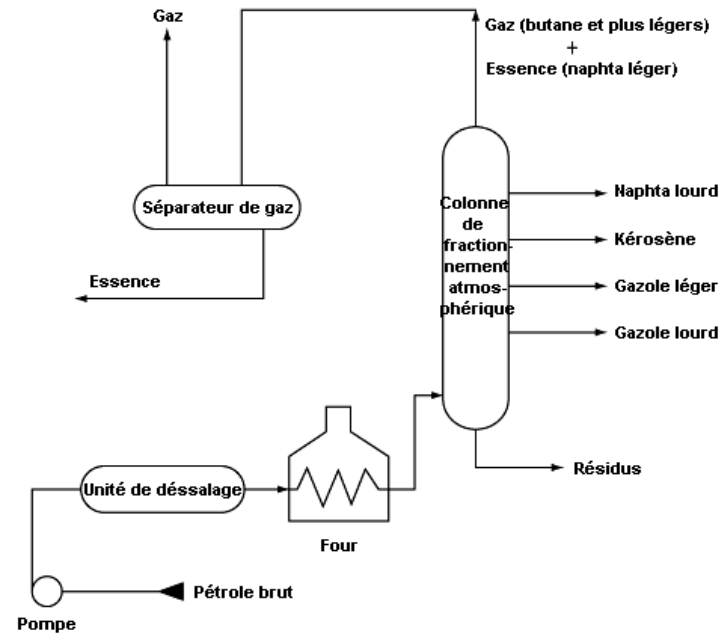
Les fractions plus lourdes à point d'ébullition plus élevé (appelées résidus, queues de distillation ou résidus de première distillation) qui se condensent ou qui restent dans la partie inférieure de la tour sont utilisées comme fiouls ou matières premières pour les unités de production de bitume ou de craquage, ou sont acheminées vers un réchauffeur et une tour de distillation sous vide pour subir un fractionnement plus poussé (voir [figures 78.3](#) et [78.4](#)).

Figure 78.3 Procédé de distillation atmosphérique



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Figure 78.4 Schéma du procédé de distillation atmosphérique



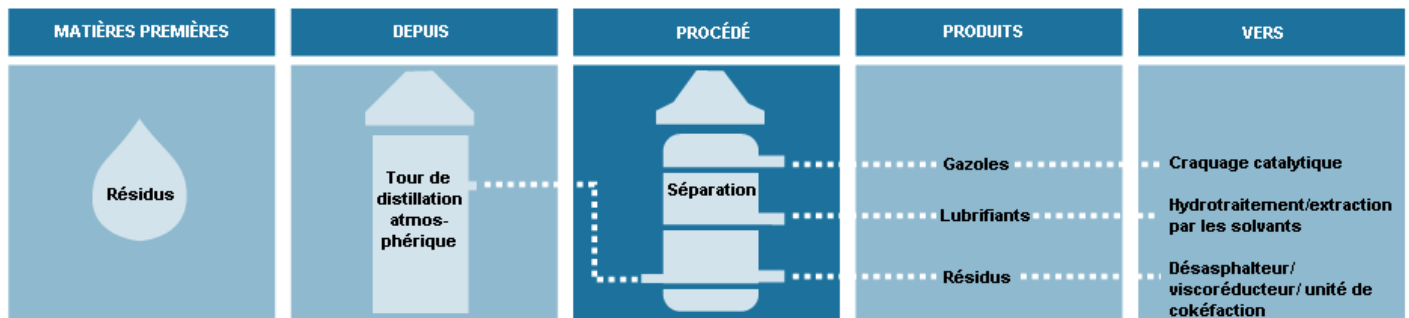
Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

La distillation sous vide

Dans les tours de distillation sous vide, la pression est suffisamment basse pour empêcher le craquage thermique lors de la distillation des queues de distillation ou des résidus de première distillation provenant de la tour de distillation atmosphérique où la température est plus élevée. L'intérieur de certaines tours de distillation sous vide est différent de celui des tours de distillation atmosphérique; au lieu de plateaux, on trouve un garnissage disposé de façon aléatoire et des tamis contre les entraînements. On utilise parfois des tours de diamètre plus grand pour avoir une vitesse d'écoulement plus faible. Une tour sous vide typique de première phase peut produire des gazoles, des huiles lubrifiantes de base et des résidus lourds se prêtant au désasphaltage au propane. Une tour de seconde phase fonctionnant sous un vide plus poussé permet de distiller les résidus excédentaires provenant de la tour de distillation atmosphérique qui ne servent pas au traitement des huiles lubrifiantes de base, ainsi que les résidus excédentaires provenant de la première tour de distillation sous vide qui ne sont pas soumis au désasphaltage.

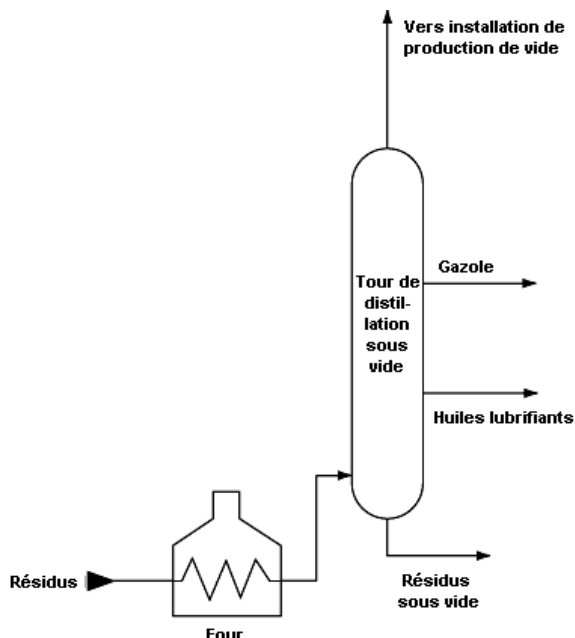
La distillation sous vide est normalement utilisée pour séparer les produits devant être envoyés aux unités de craquage catalytique des fractions résiduelles. Les queues de distillation sous vide peuvent aussi être acheminées vers un four à coke, être utilisées comme base de lubrifiant ou de bitume, ou encore être désulfurées et mélangées à du mazout à faible teneur en soufre (voir [figures 78.5](#) et [78.6](#)).

Figure 78.5 Procédé de distillation sous vide



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Figure 78.6 Schéma du procédé de distillation sous vide



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Les colonnes de distillation

Il existe dans les raffineries de nombreuses autres tours de distillation plus petites, appelées colonnes, destinées à séparer des produits particuliers et uniques; elles fonctionnent toutes selon les mêmes principes que les tours de distillation atmosphérique. Ainsi, un dépropaniseur est une petite colonne conçue pour séparer le propane de l'isobutane et des constituants plus lourds. Une autre colonne, de plus grande taille, sert à séparer l'éthylbenzène et le xylène. De petites tours de désessençage, appelées *colonnes de rectification*, utilisent de la vapeur d'eau pour débarrasser les produits lourds des traces de produits plus légers qu'ils contiennent.

Les températures, les pressions et les reflux doivent être maintenus à l'intérieur de certaines limites pour empêcher un craquage thermique dans les tours de distillation. Des systèmes de sécurité sont prévus, car il peut se produire des écarts de pression, de température et de niveau des liquides en cas de défaillance des dispositifs de régulation automatique. Les opérations sont contrôlées pour éviter que du brut ne passe dans la charge de reformage. Le brut peut contenir en effet d'importantes quantités d'eau en suspension qui se séparent lors du démarrage de l'installation et se déposent au fond de la tour avec l'eau résiduelle provenant de la purge à la vapeur. Cette eau peut s'échauffer jusqu'à ébullition et provoquer une explosion, par vaporisation instantanée au contact des hydrocarbures.

L'acide chlorhydrique (HCl), le sulfure d'hydrogène (H₂S), l'eau, les composés soufrés et les acides organiques risquent de corroder l'échangeur de préchauffage, le four de préchauffage et l'échangeur des résidus de distillation, la tour de distillation atmosphérique et le four sous vide, la tour de distillation sous vide et le circuit de tête. Lors du traitement de bruts acides, il peut se produire une forte corrosion dans les tours de distillation atmosphériques et sous vide, lorsque le métal est à une température supérieure à 232 °C, ainsi que dans les tubulures des fours. Le H₂S humide provoque en outre la fissuration de l'acier. Lors du traitement de bruts riches en composés azotés, il y a formation d'oxydes d'azote dans les gaz de combustion des fours; ces gaz, après refroidissement à une basse température en présence d'eau, sont corrosifs pour l'acier.

On utilise des produits chimiques pour lutter contre la corrosion par l'acide chlorhydrique dans les unités de distillation. On peut injecter de l'ammoniac dans le circuit de tête avant la condensation initiale ou injecter avec précaution une solution alcaline dans le brut chaud. Il peut y avoir formation de dépôts de chlorure d'ammonium, source de grave corrosion si la quantité d'eau de lavage injectée n'est pas suffisante.

Comme la distillation atmosphérique et la distillation sous vide sont des procédés en circuit fermé, les risques d'exposition sont minimes. Lors du traitement de bruts acides (riches en soufre), il y a un risque d'exposition au sulfure d'hydrogène dans l'échangeur et le four de préchauffage, dans la zone de détente et dans le circuit de tête de la tour, dans le four et la tour de distillation sous vide et dans l'échangeur des résidus de distillation. Les pétroles bruts et les produits de distillation contiennent tous des composés aromatiques à point d'ébullition élevé, y compris des HAP qui sont cancérigènes. L'exposition de courte durée à des vapeurs de naphta présentes en concentrations élevées peut provoquer des maux de tête, des nausées et des étourdissements, tandis que l'exposition de longue durée peut entraîner une perte de connaissance. Les naphas aromatiques contenant du benzène, il est capital de limiter l'exposition à ces substances. Les produits de tête des déshexaniseurs peuvent contenir des quantités importantes d'hexane normal, substance qui peut agir sur le système nerveux. Il peut aussi y avoir du chlorure d'hydrogène dans l'échangeur de préchauffage, dans les zones supérieures des colonnes et dans le circuit de tête. Enfin, les eaux usées peuvent présenter des concentrations élevées de sulfites solubles dans l'eau et contenir d'autres composés hydrosolubles tels que l'ammoniac, des chlorures, des phénols et des mercaptans, selon le brut traité et les produits chimiques utilisés pour le traitement.

Les procédés de conversion du pétrole brut

Les procédés de conversion, comme le craquage, la combinaison et le réarrangement, modifient la taille et la structure des molécules d'hydrocarbures et transforment ainsi les fractions en produits plus intéressants (voir [tableau 78.3](#)).

Tableau 78.3 Vue d'ensemble des procédés de raffinage du pétrole

Nom du procédé	Action	Méthode	But	Matières premières	Produits
Procédés de fractionnement					
Distillation atmosphérique	Séparation	Thermique	Séparation des fractions	Pétrole brut dessalé	Gaz, gazole, distillats, résidus

Distillation sous vide	Séparation	Thermique	Séparation sans craquage	Résidus de tour de distillation atmosphérique	Gazole, bases lubrifiants, résidus
Procédés de conversion — décomposition					
Craquage catalytique	Altération	Catalytique	Amélioration de l'essence	Gazole, distillat de coke	Essence, charges pétrochimiques
Cokéfaction	Polymérisation	Thermique	Conversion des résidus sous vide	Résidus, pétrole lourd, goudrons	Naphta, gazole, coke
Hydrocraquage	Hydrogénation	Catalytique	Conversion en hydrocarbures plus légers	Gazole, huile de craquage, résidus	Produits plus légers, de meilleure qualité
Reformage à la vapeur	Décomposition	Thermique/catalytique	Production d'hydrogène	Gaz désulfuré, O ₂ , vapeur	Hydrogène, CO, CO ₂
Craquage à la vapeur	Décomposition	Thermique	Craquage de grosses molécules	Fioul lourd/distillats de tour de distillation atmosphérique	Naphta de craquage, coke, résidus
Viscoréduction	Décomposition	Thermique	Réduction de la viscosité	Résidus de tour de distillation atmosphérique	Distillats, goudrons
Procédés de conversion — unification					
Alkylation	Combinaison	Catalytique	Combinaison d'oléfines et d'isoparaffines	Isobutane de tour/oléfines de craquage	Iso-octane (alkylat)
Mélange de graisses	Combinaison	Thermique	Combinaison de savons et d'huiles	Huiles lubrifiantes, acide gras, alkyle-métal	Graisses lubrifiantes
Polymérisation	Polymérisation	Catalytique	Combinaison de deux oléfines ou plus	Oléfines de craquage	Naphta à indice d'octane élevé, charges pétrochimiques
Procédés de conversion — altération/réarrangement					
Reformage catalytique	Altération/déshydrogénation	Catalytique	Amélioration du naphta à indice d'octane bas	Naphta de cokéfaction/d'hydrocraquage	Reformat/aromatiques à indice d'octane élevé
Isomérisation	Réarrangement (conversion)	Catalytique	Conversion d'hydrocarbures à chaîne droite en hydrocarbures à chaîne ramifiée	Butane, pentane, hexane	Isobutane/pentane/hexane
Procédés de traitement					
Traitement aux amines	Traitement	Absorption	Élimination des contaminants acides	Gaz acide, hydrocarbures avec CO ₂ et H ₂ S	Gaz et liquides d'hydrocarbures exempts d'acide
Dessalage (prétraitement)	Déshydratation	Absorption	Élimination des contaminants	Pétrole brut	Pétrole brut dessalé
Séchage et adoucissement	Traitement	Absorption/thermique	Élimination de l'eau et des composés soufrés	Hydrocarbure liquide, GPL, matières premières alkylées	Hydrocarbures adoucis et secs
Extraction au furfural	Extraction par les solvants	Absorption	Amélioration des distillats moyens et des lubrifiants	Huiles lourdes de recyclage et bases lubrifiants	Carburant diesel et huiles lubrifiantes de haute qualité
Hydrodésulfuration	Traitement	Catalytique	Élimination du soufre et des contaminants	Résidus riches en soufre/gazole	Oléfines désulfurées
Hydrotraitement	Hydrogénation	Catalytique	Élimination des impuretés/saturation des hydrocarbures	Résidus, hydrocarbures de craquage	Charge de craquage, distillats, lubrifiants
Extraction par les phénols	Extraction par les solvants	Absorption/thermique	Amélioration de l'indice de viscosité et de la couleur des lubrifiants	Bases huiles lubrifiantes	Huiles lubrifiantes de haute qualité
Désasphaltage aux solvants	Traitement	Absorption	Élimination de l'asphalte	Résidus de tour de distillation sous vide, propane	Huile lubrifiante lourde, bitume
Déparaffinage par les solvants	Traitement	Refroidissement/filtration	Élimination de la paraffine des bases lubrifiants	Huiles lubrifiantes de tour de distillation sous vide	Bases lubrifiants déparaffinées
Extraction par les solvants	Extraction par les solvants	Absorption/précipitation	Séparation des composés aromatiques non saturés	Gazole, reformat, distillats	Essence à indice d'octane élevé
Adoucissement	Traitement	Catalytique	Élimination du H ₂ S, conversion des mercaptans	Distillats non traités/essence	Distillats de haute qualité/essence

La conversion permet d'obtenir un certain nombre de molécules d'hydrocarbures que l'on ne trouve pas normalement dans le pétrole brut mais qui sont importantes pour le raffinage. Les oléfines (alcènes, di-oléfines et alcynes) sont des hydrocarbures non saturés à chaîne ouverte ou à chaîne fermée, comportant au moins une double liaison; elles sont normalement obtenues par craquage thermique ou catalytique et sont rarement présentes dans le pétrole brut non traité.

Les *alcènes* sont des molécules à chaîne ouverte de formule C_nH_{2n} , comportant au moins une double liaison (insaturation). L'alcène le plus simple est la mono-oléfine éthylène qui est constituée de deux atomes de carbone, liés l'un à l'autre par une double liaison, et de quatre atomes d'hydrogène. Les di-oléfines (comportant deux doubles liaisons), comme le 1,2-butadiène et le 1,3-butadiène, et les alcynes (comportant une triple liaison), comme l'acétylène, sont présents dans les fractions en C_5 et les fractions plus légères obtenues par craquage. Les oléfines sont plus réactives que les paraffines et les naphthènes et se combinent facilement avec d'autres éléments comme l'hydrogène, le chlore et le brome.

Les procédés de craquage

Après la distillation, d'autres procédés sont mis en œuvre pour modifier la structure moléculaire des fractions en vue d'obtenir des produits plus recherchés. L'un de ces procédés, le craquage, fragmente (ou coupe) les fractions plus lourdes à point d'ébullition plus élevé pour donner des produits plus utiles tels que des hydrocarbures gazeux, des essences de base, du gazole et du fioul. Durant le craquage, certaines molécules se combinent (se polymérisent) pour en former de plus grosses. Il y a essentiellement trois types de craquage, à savoir le craquage thermique, le craquage catalytique et l'hydrocraquage.

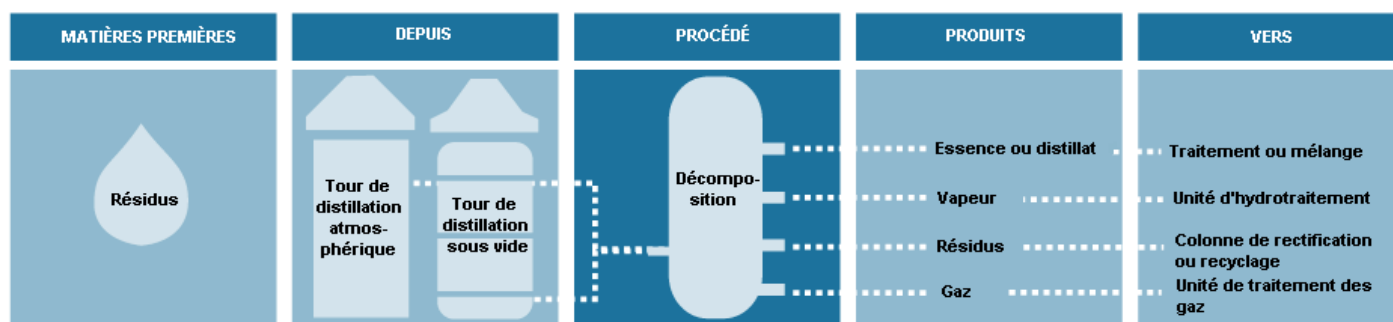
Les procédés de craquage thermique

Dans les procédés de craquage thermique, mis au point en 1913, on chauffe du fioul léger et du pétrole lourd sous pression dans de grands ballons, jusqu'à ce qu'ils se fragmentent en molécules plus petites possédant de meilleures propriétés antidétonantes. Cette ancienne méthode, qui donnait d'importantes quantités de coke solide indésirable, a évolué en procédés de craquage thermique modernes comprenant la viscoréduction, le craquage à la vapeur et la cokéfaction.

La viscoréduction

La viscoréduction est une forme de craquage thermique modéré de mélanges lourds qui permet de réduire le point d'écoulement des résidus cireux et de diminuer considérablement la viscosité du produit sans modifier sa plage d'ébullition. Le résidu de distillation atmosphérique est soumis à un craquage modéré à la pression atmosphérique dans un réchauffeur. La température est rapidement abaissée à l'aide de gazole froid pour prévenir tout craquage excessif, puis le mélange est soumis à détente dans une tour de distillation. Le goudron résiduel obtenu lors du craquage thermique, qui s'accumule au fond de la colonne de fractionnement, est soumis à une détente sous vide dans une colonne de rectification et le distillat est recyclé (voir [figure 78.7](#)).

Figure 78.7 Procédé de viscoréduction



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

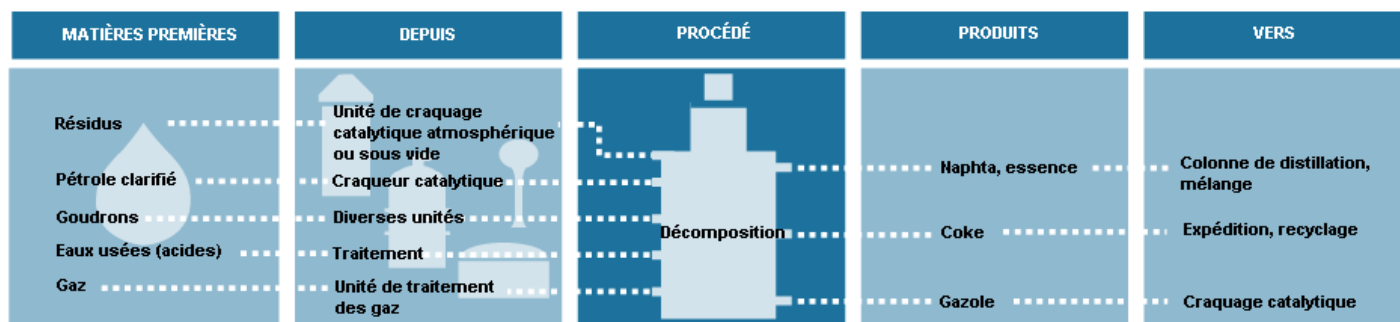
Le craquage à la vapeur

Le craquage à la vapeur produit des oléfines par craquage thermique de grosses molécules d'hydrocarbures à des pressions légèrement supérieures à la pression atmosphérique et à des températures très élevées. Le résidu du craquage à la vapeur est mélangé à des combustibles lourds. Le naphta produit par craquage à la vapeur contient normalement du benzène qui est extrait avant l'hydrotraitement.

La cokéfaction

La cokéfaction est un craquage thermique poussé permettant d'obtenir de l'essence de distillation directe (naphta de cokéfaction) et divers distillats moyens qui sont envoyés dans les unités de craquage catalytique. Ce procédé réduit si complètement l'hydrogène contenu dans les molécules d'hydrocarbure que le résidu est constitué de carbone presque pur appelé *coke*. Les deux procédés de cokéfaction les plus courants sont la cokéfaction différée et la cokéfaction en continu (par contact ou sur lit fluidisé) qui, selon le mécanisme de réaction, la durée du procédé, la température et le brut traité, produisent trois types de coke — spongieux, alvéolaire et aciculaire (voir [figure 78.8](#)).

Figure 78.8 Procédé de cokéfaction



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

- *Cokéfaction différée.* Dans la cokéfaction différée, le produit passe d'abord dans une colonne de fractionnement, pour la séparation des hydrocarbures légers, puis est combiné à de l'huile lourde de recyclage. Les fractions lourdes sont envoyées au four de cokéfaction et portées à des températures élevées à basse pression pour empêcher la cokéfaction prématurée dans les tubes du réchauffeur, ce qui donne une vaporisation partielle et un craquage modéré. Le mélange liquide/vapeur est envoyé, par pompage, du réchauffeur vers un ou plusieurs ballons de cokéfaction où la matière chaude est maintenue pendant environ vingt-quatre heures à une basse pression, jusqu'à ce qu'elle soit transformée par craquage en produits plus légers. Lorsque le coke atteint un niveau prédéterminé dans le ballon, on oriente le mélange vers un autre ballon pour maintenir la continuité du procédé. On renvoie les vapeurs provenant des ballons dans la tour de fractionnement pour séparer les gaz, le naphta et les gazoles et pour recycler les hydrocarbures les plus lourds dans le four. On traite à la vapeur le ballon plein pour en extraire les hydrocarbures non craqués, on refroidit en injectant de l'eau, puis on procède mécaniquement au décokage grâce à une tarière s'élevant à partir du fond du ballon ou hydrauliquement en fracturant le lit de coke avec un jet d'eau injectée sous haute pression et l'assistance d'un couteau rotatif.
- *Cokéfaction en continu.* La cokéfaction en continu (par contact ou sur lit fluidisé) est un procédé réalisé sur lit mobile à des pressions plus basses et à des températures plus élevées que la cokéfaction différée. Dans la cokéfaction en continu, le craquage thermique est réalisé grâce à la chaleur transférée à la charge dans un mélangeur radial, appelé *réacteur*, à partir des particules chaudes de coke recyclé. Les gaz et les vapeurs sont soutirés du réacteur et refroidis pour arrêter la réaction, puis fractionnés. Le coke obtenu est acheminé vers un ballon tampon, puis vers un distributeur et un trieur où les plus grosses particules sont éliminées. Le coke restant est envoyé dans le préchauffeur du réacteur où il est recyclé avec le produit d'entrée. Il s'agit d'un procédé automatique où le coke et la charge circulent en continu et où la cokéfaction a lieu tant dans le réacteur que dans le ballon tampon.

Considérations de sécurité et de santé

Lors de la cokéfaction, la température devrait être maintenue dans une plage étroite, car une température trop élevée donnerait un coke trop dur pour pouvoir être extrait du ballon de carbonisation, tandis qu'une température trop basse donnerait une pâte à teneur élevée en matières asphaltiques. Une mauvaise régulation de la température pourrait entraîner une réaction exothermique.

Lors du craquage thermique de bruts acides, il peut y avoir corrosion si la température des surfaces métalliques est comprise entre 232 °C et 482 °C. Il semble que le coke forme une couche protectrice sur le métal à une température supérieure à 482 °C. Toutefois, il y a corrosion par le sulfure d'hydrogène lorsque la température n'est pas convenablement régulée au-dessus de 482 °C. La partie inférieure de la tour, les échangeurs à haute température, les fours et les ballons de maturation risquent d'être corrodés. Les changements thermiques continus provoquent le renflement et la fissuration de l'enveloppe des ballons de carbonisation.

On injecte de l'eau ou de la vapeur pour empêcher l'accumulation de coke dans les tubes des fours de cokéfaction différée. L'unité de cokéfaction devrait être débarrassée complètement de l'eau qu'elle contient, si l'on veut éviter une explosion lorsqu'elle est rechargée avec du coke chaud. Il faut prévoir des voies d'évacuation d'urgence à partir de la plate-forme se trouvant au-dessus des ballons de carbonisation.

Il y a risque de brûlure lors de la manipulation de coke chaud, par exposition à la vapeur en cas de fuite sur une conduite, ou encore par contact avec l'eau chaude, le coke chaud ou les produits pâteux chauds qui peuvent s'échapper lors de l'ouverture des fours de cokéfaction. Il y a risque d'exposition à des naphtas aromatiques contenant du benzène, du sulfure d'hydrogène et du monoxyde de carbone à l'état gazeux, ainsi qu'à des traces de HAP cancérigènes produits lors des opérations de cokéfaction. Les eaux acides usées peuvent être très alcalines et contenir du pétrole, des sulfites, de l'ammoniac et du phénol. Lorsque le coke est retiré sous forme pâteuse, il peut y avoir diminution de la teneur en oxygène en milieu confiné, par exemple dans des silos de stockage, car le carbone humide adsorbe l'oxygène.

Les procédés de craquage catalytique

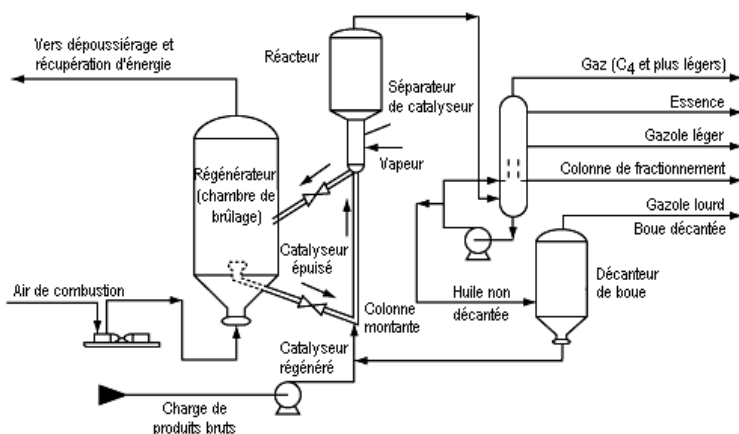
Le craquage catalytique permet d'obtenir des molécules plus simples par fragmentation d'hydrocarbures complexes, d'améliorer ainsi la qualité et d'augmenter la quantité de produits légers plus intéressants et de diminuer la quantité de résidus. Des hydrocarbures lourds sont exposés, dans des conditions de température élevée et de basse pression, à des catalyseurs qui initient les réactions chimiques. Au cours de ce processus, il y a réarrangement de la structure moléculaire, ce qui transforme les charges d'hydrocarbures lourds en fractions plus légères, par exemple kérosène, essence, gaz de pétrole liquéfiés, fioul domestique et charges pétrochimiques (voir figures 78.9 et 78.10). On choisit le catalyseur de façon à obtenir à la fois la réactivité la plus élevée possible et la meilleure résistance à l'attrition. Les catalyseurs utilisés dans les unités de craquage des raffineries sont normalement des matières solides poreuses (zéolite, hydrosilicate d'aluminium, argile de bentonite traitée, terre à foulon, bauxite et silico-aluminates) se présentant sous forme de poudres, de billes, de pastilles ou de granules façonnés appelés extrudites.

Figure 78.9 Procédé de craquage catalytique

MATIÈRES PREMIÈRES	DEPUIS	PROCÉDÉ	PRODUITS	VERS
Gazoles	Tours, unité de cokéfaction	Décomposition altération	Essence	Traitement ou mélange
Huiles désasphaltées	Viscoréducteur		Gaz	Unité de traitement des gaz
	Désasphalteur		Distillats moyens	Hydrotraitement, mélange ou recyclage
			Matières premières pétrochimiques	Pétrochimie ou autres
			Résidus	Mélange de combustibles résiduels

Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Figure 78.10 Schéma du procédé de craquage catalytique



Source: Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Tous les procédés de craquage catalytique comportent trois fonctions de base:

- réaction — la charge réagit avec le catalyseur et est fragmentée en différents hydrocarbures;
- régénération — le catalyseur est réactivé par combustion du coke;
- fractionnement — les produits de craquage sont séparés en diverses fractions.

Les procédés de craquage catalytique sont très souples; on peut ajuster les paramètres de marche en fonction de l'évolution de la demande. Il existe actuellement trois types de base de procédés de craquage catalytique:

- le craquage catalytique sur lit fluidisé (fluid catalytic cracking (FCC));
- le craquage catalytique sur lit mobile;
- le craquage catalytique sur lit mobile selon le procédé TCC (thermofor catalytic cracking).

Le craquage catalytique sur lit fluidisé (FCC)

Les unités de craquage catalytique sur lit fluidisé comportent une section de catalyse (colonne montante, réacteur et régénérateur) et une section de fractionnement, qui fonctionnent ensemble comme une unité de traitement intégrée. L'unité FCC utilise un catalyseur se présentant sous forme d'une poudre fine en suspension dans de la vapeur d'hydrocarbures ou dans un gaz qui agit comme milieu de fluidisation. Le craquage est réalisé dans une colonne montante par laquelle le mélange catalyseur-hydrocarbures s'écoule dans le réacteur.

Dans le procédé FCC, une charge d'hydrocarbures préchauffés est mélangée avec le catalyseur régénéré chaud dans la colonne d'entrée du réacteur. La charge est combinée aux hydrocarbures recyclés et vaporisée, puis sa température est portée à la température du réacteur par le catalyseur chaud. Le craquage est réalisé sous faible pression au fur et à mesure que le mélange s'écoule dans le réacteur, et il se poursuit jusqu'à ce que les vapeurs d'hydrocarbures soient séparées du catalyseur dans les cyclones du réacteur. Le produit obtenu passe dans une colonne de fractionnement, et une certaine partie des hydrocarbures lourds sont renvoyés dans la colonne montante pour être recyclés.

Le catalyseur épuisé est régénéré pour en extraire le coke accumulé. Il est acheminé vers un séparateur, puis vers un régénérateur où il est mélangé à de l'air préchauffé pour brûler la plus grande partie des dépôts de coke. On ajoute du catalyseur neuf et on élimine le catalyseur épuisé pour optimiser le procédé de craquage.

Le craquage catalytique sur lit mobile

Le craquage catalytique sur lit mobile est semblable au craquage catalytique sur lit fluidisé; toutefois, le catalyseur se présente sous forme de pastilles et non d'une poudre fine. Ces pastilles sont amenées par un convoyeur ou un transporteur pneumatique jusqu'à une trémie située au-dessus de l'unité; elles redescendent ensuite par gravité, d'abord vers le réacteur, puis vers le régénérateur. Le régénérateur et la trémie sont isolés du réacteur par de la vapeur d'étanchéité. Le produit craqué est séparé en gaz de recyclage, hydrocarbures, hydrocarbures clarifiés, distillats, naphas et gaz humides.

Le craquage catalytique sur lit mobile selon le procédé TCC

Dans ce type de craquage, la charge préchauffée s'écoule par gravité dans le réacteur. Les vapeurs sont séparées du catalyseur et acheminées vers une colonne de fractionnement. Le catalyseur usé est régénéré, refroidi et recyclé, et les gaz provenant du régénérateur sont acheminés vers une chaudière alimentée en monoxyde de carbone, de manière à récupérer la chaleur.

Considérations de sécurité et de santé

Il faut régulièrement prélever des échantillons et analyser la charge, les produits obtenus et les produits recyclés pour s'assurer que le procédé de craquage se déroule comme prévu et qu'aucun contaminant n'a pénétré dans le circuit. Toute matière corrosive ou tout dépôt présents dans la charge pourraient encrasser les compresseurs de gaz. Lors du traitement de bruts acides, il peut y avoir corrosion si les températures sont inférieures à 482 °C. Il y a également risque de corrosion en présence simultanée de liquides et de vapeurs et aux endroits soumis à un refroidissement local, par exemple les supports de buses et les points d'appui d'une plate-forme. Lors du traitement de charges riches en substances azotées, la présence d'ammoniac et de cyanure pourrait entraîner la corrosion, la fissuration et le cloquage par l'hydrogène des équipements en acier inoxydable du circuit de tête; un lavage à l'eau ou l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion peuvent minimiser ces problèmes. On peut également utiliser le lavage à l'eau pour protéger les condenseurs de tête de la colonne principale soumis à l'encrassement par l'hydrosulfure d'ammonium.

Il importe d'inspecter les équipements critiques, y compris les pompes, compresseurs, fours, et les échangeurs de chaleur. On devrait s'assurer, lors des inspections, qu'il n'existe ni fuite provoquée par l'érosion, ni d'autres défauts telles qu'une accumulation de catalyseur sur le dispositif de transport ou une cokéfaction dans le circuit d'alimentation de tête résultant de la présence de résidus dans la charge, ni des conditions de fonctionnement anormales.

La présence d'hydrocarbures liquides dans le catalyseur ou dans l'air de combustion chauffé peut provoquer des réactions exothermiques. Dans certains procédés, il faut s'assurer que les poussières de catalyseur n'atteignent pas des concentrations explosives durant le rechargement ou l'élimination. Il peut y avoir des feux de sulfure de fer durant le déchargement du catalyseur recouvert de coke. Comme le sulfure de fer s'enflamme spontanément à l'air, il faut l'asperger d'eau pour empêcher qu'il ne provoque l'inflammation des vapeurs. On peut refroidir le catalyseur recouvert de coke jusqu'à une température inférieure à 49 °C avant de l'introduire dans le réacteur; on peut aussi le placer d'abord dans des conteneurs inertés à l'azote et le refroidir avant de le manipuler.

Il y a des risques d'exposition à des liquides ou à des vapeurs d'hydrocarbures extrêmement chauds lors du prélèvement d'échantillons dans les circuits ou en cas de fuite ou de rejet. Durant le rejet de produits ou de vapeurs, on peut être exposé à des HAP cancérigènes, à du naphta aromatique contenant du benzène, à des gaz acides (gaz combustibles produits par des procédés tels que le craquage catalytique et l'hydrotraitement, qui contiennent du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone), à du sulfure d'hydrogène ou à du dioxyde de carbone. Il peut y avoir formation accidentelle de nickel-carbonyle très toxique dans les procédés de craquage utilisant des catalyseurs au nickel, d'où le risque d'expositions dangereuses.

La régénération du catalyseur comprend un strippage à la vapeur et un décokage qui peuvent présenter un risque d'exposition à des résidus liquides pouvant contenir diverses quantités d'eaux acides, d'hydrocarbures, de phénols, d'ammoniac, de sulfure d'hydrogène, de mercaptans et d'autres substances, selon la charge, le pétrole brut ou le procédé utilisés. Il faut appliquer des méthodes de travail axées sur la sécurité et utiliser un équipement de protection individuelle approprié pour manipuler le catalyseur épuisé, pour le recharger ou encore en cas de fuites ou de rejets.

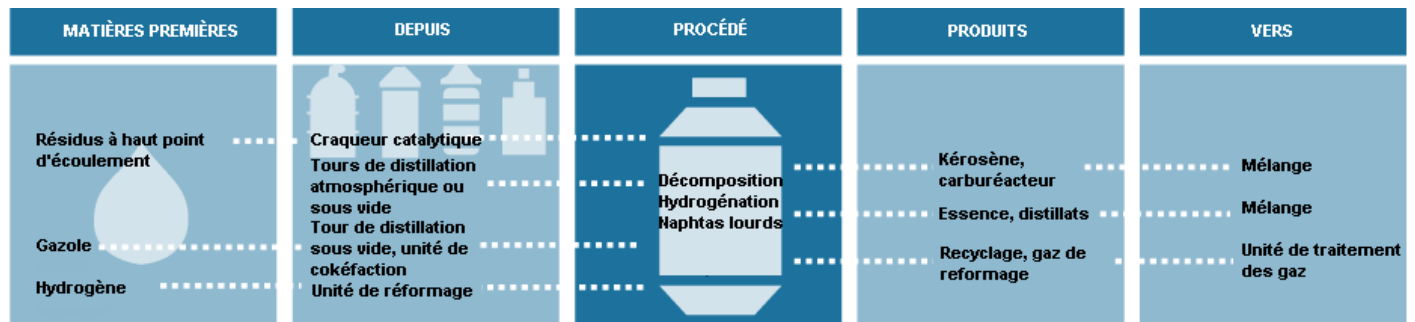
L'hydrocraquage

L'hydrocraquage est un procédé en deux étapes combinant le craquage catalytique et l'hydrogénation, procédé au cours duquel les produits souhaités sont obtenus par craquage de fractions distillées en présence d'hydrogène et de catalyseurs spéciaux. L'hydrocraquage présente, par rapport au craquage catalytique, l'avantage de permettre de traiter sans désulfuration préalable des charges riches en soufre. Dans ce procédé, la charge de substances aromatiques lourdes est convertie en produits plus légers sous de très fortes pressions et à des températures assez élevées. Lorsque la charge renferme beaucoup de substances paraffiniques, l'hydrogène empêche la formation de HAP, réduit la formation de goudron et évite l'accumulation de coke sur le catalyseur. L'hydrocraquage produit des quantités relativement importantes d'isobutane, soumis ensuite à l'alkylation, et produit en outre une isomérisation qui permet de régler le point d'écoulement et le point de fumée, deux paramètres importants dans les carburateurs de haute qualité.

Dans la première étape, la charge est mélangée à de l'hydrogène recyclé, puis chauffée et acheminée dans le réacteur primaire, qui en convertit une quantité importante en distillats moyens. Les composés soufrés et azotés sont convertis en sulfure d'hydrogène et en ammoniac, à l'aide d'un catalyseur, dans le réacteur primaire. Le résidu est chauffé et envoyé dans un séparateur haute pression où les gaz riches en hydrogène sont récupérés et recyclés. Les hydrocarbures restants sont strippés ou purifiés pour en extraire le sulfure d'hydrogène, l'ammoniac et les gaz légers qui sont recueillis dans un accumulateur, où l'essence est séparée du gaz acide.

Les hydrocarbures liquides épurés qui proviennent du réacteur primaire sont mélangés à de l'hydrogène et envoyés dans un réacteur secondaire où ils sont transformés par craquage en essence, en carburateur et en essence de base de haute qualité. On fait passer ces produits dans une série de séparateurs haute et basse pression pour éliminer les gaz, qui sont recyclés. Les hydrocarbures liquides sont stabilisés, séparés et épurés; les produits de naphthas légers provenant de l'unité d'hydrocraquage sont utilisés pour préparer de l'essence, tandis que les naphthas plus lourds sont recyclés ou envoyés dans une unité de reformage catalytique (voir [figure 78.11](#)).

Figure 78.11 Procédé d'hydrocraquage



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Considérations de sécurité et de santé

Il importe d'inspecter et de vérifier les dispositifs de sécurité en raison des pressions très élevées intervenant dans ce procédé. Il faut contrôler de près le procédé pour prévenir l'encrassement des lits des réacteurs. Etant donné les températures de fonctionnement et la présence d'hydrogène, il convient de maintenir la teneur en sulfure d'hydrogène de la charge au niveau le plus bas possible pour réduire les risques de corrosion. On doit aussi tenir compte de ce type de risques causés par le dioxyde de carbone humide dans les zones de condensation. Lors du traitement de charges riches en composés azotés, l'ammoniac réagit avec le sulfure d'hydrogène pour former de l'hydrosulfure d'ammonium, lequel provoque de graves corrosions à des températures inférieures au point de rosée de l'eau. Il y a également de l'hydrosulfure d'ammonium dans les résidus de stripping des eaux acides. Compte tenu des pressions et des températures de fonctionnement très élevées des unités d'hydrocraquage, il importe, pour prévenir les incendies, de s'assurer qu'il n'y a ni fuites d'hydrocarbures ni rejets d'hydrogène.

Comme il s'agit d'un procédé en circuit fermé, les risques d'exposition pour le personnel sont minimes en temps normal. Il y a surtout un risque d'exposition à du naphta aliphatique contenant du benzène, à des HAP cancérigènes, à des émissions de gaz et de vapeurs d'hydrocarbures, à des gaz riches en hydrogène et à du sulfure d'hydrogène, en cas de fuites dans les circuits haute pression. Il peut aussi y avoir des rejets de grandes quantités de monoxyde de carbone durant la régénération et le changement du catalyseur. Le stripping à la vapeur et la régénération du catalyseur produisent des résidus qui contiennent des eaux acides et de l'ammoniac. Il convient d'observer des méthodes de travail axées sur la sécurité et d'utiliser un équipement de protection individuelle approprié pour manipuler le catalyseur épuisé. Dans certains procédés, on devrait veiller à ce que les poussières de catalyseur n'atteignent pas des concentrations explosives durant le rechargement. On devrait également prendre des précautions spéciales durant le déchargement du catalyseur recouvert de coke pour prévenir les incendies provoqués par le sulfure de fer. Enfin, il faut refroidir le catalyseur recouvert de coke jusqu'à une température inférieure à 49 °C avant de l'éliminer, ou bien le mettre dans des conteneurs inertés à l'azote jusqu'à ce qu'il soit refroidi.

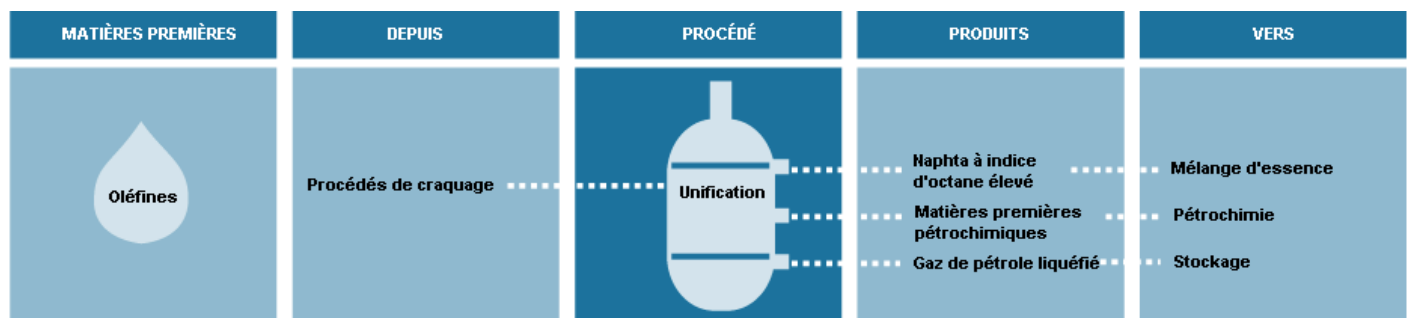
Les procédés de combinaison

Deux procédés de combinaison, la *polymérisation* et l'*alkylation*, permettent de lier de petites molécules pauvres en hydrogène, appelées oléfines, obtenues lors du craquage thermique et du craquage catalytique, pour produire de meilleures essences de base.

La polymérisation

La polymérisation est un procédé permettant de combiner au moins deux molécules organiques non saturées (oléfines) en une seule molécule plus lourde dans laquelle les éléments de la molécule d'origine sont présents dans les mêmes proportions. Elle convertit des oléfines gazeuses, comme l'éthylène, le propylène et le butylène, obtenues dans les unités de craquage thermique et de craquage sur lit fluidisé, en molécules plus complexes et plus lourdes et à indice d'octane plus élevé, comme le naphta et les charges pétrochimiques. On soumet la charge oléfinique à un traitement préalable destiné à la débarrasser des composés soufrés et d'autres composés indésirables, puis on la fait passer sur un catalyseur au phosphore, généralement un catalyseur solide ou de l'acide phosphorique liquide; il se produit alors une réaction de polymérisation exothermique. Il faut utiliser de l'eau de refroidissement et injecter la charge à l'état froid dans le réacteur pour contrôler la température à diverses pressions. On procède ensuite à un lavage à la soude caustique pour débarrasser les liquides de l'acide qu'ils contiennent; ces liquides sont enfin séparés et le catalyseur acide est recyclé. On fractionne les vapeurs pour éliminer les butanes, puis on les neutralise pour éliminer les traces d'acide (voir [figure 78.12](#)).

Figure 78.12 Procédé de polymérisation



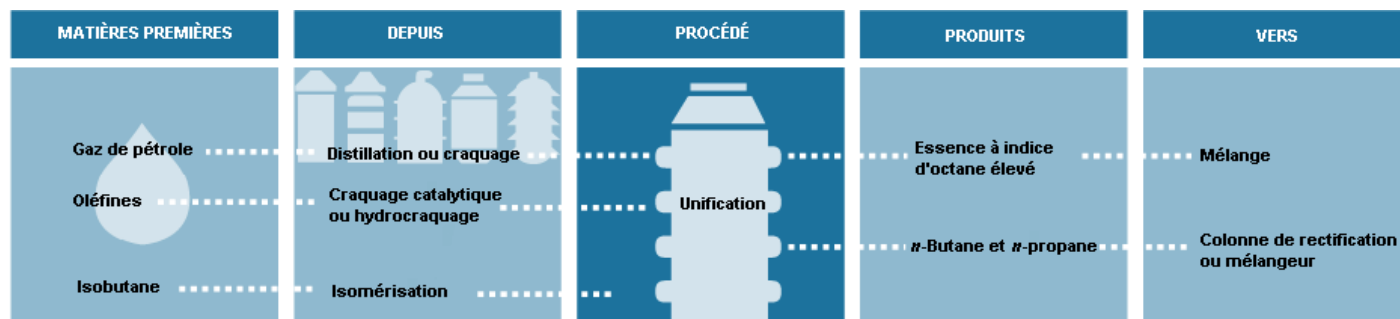
Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Il y aura corrosion sévère, conduisant à des pannes, si l'acide phosphorique entre en contact avec de l'eau, par exemple lors du lavage à l'eau durant les périodes d'arrêt. Il peut aussi se produire une corrosion dans les collecteurs, les rebouilleurs, les échangeurs et les autres endroits où l'acide peut se déposer. Le personnel peut être exposé aux solutions de lavage caustiques (hydroxyde de sodium), à l'acide phosphorique utilisé lors du procédé ou éliminé durant la révision complète de l'installation, ainsi qu'aux poussières de catalyseur. Il y a aussi risque de réaction exothermique incontrôlée en cas de perte d'eau de refroidissement.

L'alkylation

L'alkylation combine les molécules d'oléfines obtenues par craquage catalytique avec des molécules d'isoparaffines et accroît ainsi le volume et l'indice d'octane des essences de base. Les oléfines réagissent avec les isoparaffines en présence d'un catalyseur très actif, généralement de l'acide sulfurique ou de l'acide fluorhydrique (ou du chlorure d'aluminium), pour donner une molécule paraffinique à longue chaîne ramifiée, appelée alkylat (iso-octane), qui possède des qualités antidétonantes exceptionnelles. L'alkylat est ensuite séparé et fractionné. Les températures de réaction relativement faibles de 10 à 16 °C pour l'acide sulfurique, de 27 à 0 °C pour l'acide fluorhydrique et de 0 °C pour le chlorure d'aluminium sont contrôlées par réfrigération (voir [figure 78.13](#)).

Figure 78.13 Procédé d'alkylation



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Alkylation à l'acide sulfurique. Dans les unités d'alkylation en cascade à l'acide sulfurique, les charges, comprenant du propylène, du butylène, de l'amylène et de l'isobutane frais, sont mises en contact dans le réacteur avec de l'acide sulfurique servant de catalyseur. Le réacteur est divisé en zones: les oléfines sont amenées dans chaque zone par des distributeurs, tandis que l'acide sulfurique et les isobutanes s'écoulent d'une zone à l'autre en passant par des chicanes. L'évaporation de l'isobutane permet d'éliminer la chaleur de réaction. L'isobutane gazeux est soutiré au sommet du réacteur, puis refroidi et recyclé; une partie est dirigée vers la tour de dépropanisation. Le résidu se trouvant dans le réacteur est séparé et l'acide sulfurique est soutiré au fond et remis en circulation. Des épurateurs à solution caustique ou à eau éliminent les petites quantités d'acide du produit traité qui est ensuite envoyé dans la tour de déisobutanisation. L'isobutane provenant du débutaniseur est recyclé, et les hydrocarbures restants sont séparés dans une tour de redistillation ou acheminés vers l'unité de mélange.

Alkylation à l'acide fluorhydrique. Il y a deux types d'alkylation à l'acide fluorhydrique: le procédé Phillips et le procédé UOP. Dans le procédé Phillips, on assèche la charge d'oléfines et d'isobutane, puis on l'envoie dans un ensemble réacteur/décanteur. Les hydrocarbures provenant de la zone de décantation sont chargés dans la colonne de rectification principale, puis le produit soutiré au sommet de cette colonne est envoyé dans le dépropaniseur. Le propane, qui renferme des traces d'acide fluorhydrique, est envoyé dans un stripper d'acide fluorhydrique, puis est catalytiquement défluoré, traité et stocké. L'isobutane est soutiré de la colonne de fractionnement principale, puis recyclé dans le réacteur/décanteur, et l'alkylat soutiré au fond de l'unité de fractionnement principale est acheminé vers un séparateur.

Dans le procédé UOP, on utilise deux réacteurs et des décanteurs distincts. La moitié de la charge asséchée est chargée dans le premier réacteur avec la matière recyclée et l'isobutane d'appoint, puis ce mélange est envoyé dans le décanteur associé où l'acide est recyclé et les hydrocarbures chargés dans le second réacteur. L'autre moitié de la charge alimente le second réacteur, avec l'acide décanté et recyclé et les hydrocarbures chargés dans la colonne de fractionnement principale. Le reste du procédé est semblable au procédé Phillips: le produit de tête de la colonne de fractionnement principale va dans le dépropaniseur, l'isobutane est recyclé et l'alkylat est envoyé dans un séparateur.

Considérations de sécurité et de santé

L'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique sont des produits chimiques dangereux, et il faut prendre des précautions lors de leur livraison et de leur déchargement. La concentration de l'acide sulfurique devrait être maintenue entre 85 et 95% pour assurer la bonne marche du procédé et limiter la corrosion. Pour empêcher la corrosion par l'acide fluorhydrique, il faut, dans l'unité de traitement, maintenir la concentration de l'acide au-dessus de 65% et la teneur en humidité au-dessous de 4%. Il se produit une certaine corrosion et un encrassement des unités d'alkylation à l'acide sulfurique en raison de la décomposition des esters sulfuriques ou de l'addition d'une substance caustique comme neutralisant. On peut éliminer ces esters en procédant à un traitement avec de l'acide neuf et à un lavage à l'eau chaude.

La perte de l'eau de refroidissement nécessaire au maintien des températures lors du procédé peut provoquer des perturbations. Pour empêcher la contamination de l'eau, il faut maintenir la pression du côté eau de refroidissement et vapeur des échangeurs au-dessous de la pression minimale du côté acide. On peut relier les événements à des épurateurs garnis de carbonate de sodium, pour neutraliser le fluorure d'hydrogène ou les vapeurs d'acide fluorhydrique avant leur rejet. On peut prévoir des cuvettes de retenue, un système de drainage et des mesures d'isolement permettant de confiner l'unité de traitement, pour que les effluents puissent être neutralisés avant d'être rejetés dans le réseau d'égouts.

Avant de procéder à la révision complète de l'installation et de pénétrer à l'intérieur des unités d'alkylation à l'acide fluorhydrique, il faut les vider intégralement et les soumettre à un nettoyage chimique pour éliminer toutes les traces de fluorures et d'acide fluorhydrique. Après un arrêt, lorsqu'on a utilisé de l'eau, on devrait veiller à assécher l'unité avant d'y introduire de l'acide fluorhydrique. Les fuites, déversements ou rejets d'acide fluorhydrique ou d'hydrocarbures contenant de l'acide fluorhydrique sont extrêmement dangereux. Il faut prendre des précautions pour s'assurer que les équipements et les matériaux ayant été en contact avec de l'acide fluorhydrique sont manipulés avec soin et soigneusement décontaminés avant leur sortie de la zone de traitement ou de la raffinerie. Des cuves de lavage par immersion sont souvent installées pour la neutralisation des équipements ayant été en présence d'acide fluorhydrique.

Les fuites, déversements ou rejets risquent de donner lieu à de graves expositions à des substances dangereuses. Tout contact direct avec de l'acide sulfurique ou de l'acide fluorhydrique peut causer de graves lésions cutanées et oculaires, tandis que l'inhalation de brouillards d'acide ou de vapeurs d'hydrocarbures contenant un acide peut entraîner une grave irritation et des lésions des voies respiratoires. Il faut prévoir des mesures spéciales d'intervention en cas d'urgence et des mesures de protection appropriées. On devrait observer des méthodes de travail axées sur la sécurité et porter un équipement de protection cutanée et respiratoire approprié chaque fois qu'il y a un risque d'exposition à de l'acide sulfurique ou à de l'acide fluorhydrique lors des opérations de routine, par exemple lors de la lecture d'un instrument de mesure, d'une inspection ou d'un

prélèvement d'échantillons, ainsi qu'au cours des interventions d'urgence, des activités de maintenance et des révisions. Il faut aussi s'assurer que l'équipement et les vêtements de protection utilisés lors d'opérations comportant des risques d'exposition à l'acide sulfurique ou à l'acide fluorhydrique — y compris les vêtements de protection contre les produits chimiques, les écrans de protection faciale et les lunettes de protection, ainsi que l'équipement de protection respiratoire — sont parfaitement propres et ont été décontaminés avant tout nouvel usage.

Les procédés de conversion

Le *reformage catalytique* et l'*isomérisation* sont des procédés qui permettent de modifier les molécules d'hydrocarbures et d'obtenir ainsi des produits présentant des caractéristiques différentes. Après craquage, il faut traiter certaines essences pour améliorer leurs performances, même si elles sont constituées de molécules de taille appropriée; certaines de leurs qualités, comme l'indice d'octane ou la teneur en soufre, peuvent en effet être améliorées. Le reformage à la vapeur constitue une autre source d'hydrogène qui est utilisé dans le procédé d'hydrogénation.

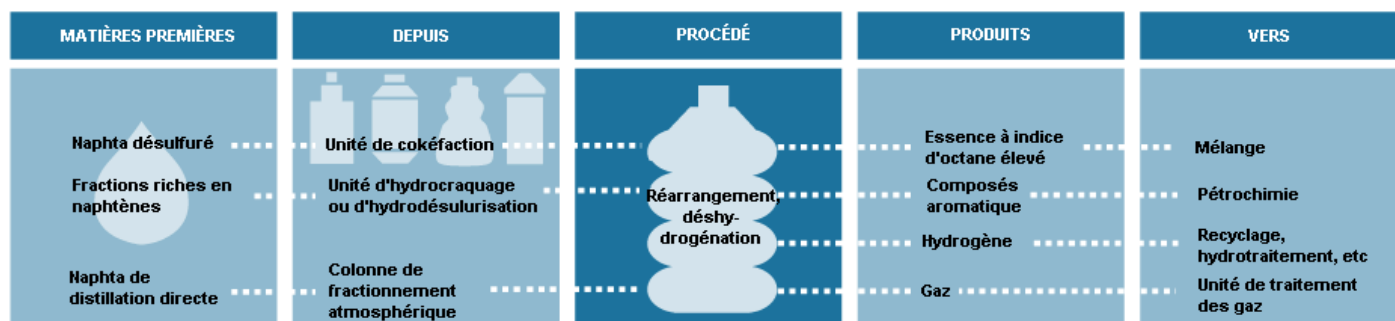
Le reformage catalytique

Les procédés de reformage catalytique permettent de convertir les naphthas lourds à faible indice d'octane en hydrocarbures aromatiques pouvant servir de matières premières pour l'industrie pétrochimique et en constituants pour l'essence à indice d'octane élevé, appelés *reformats*, par réarrangement moléculaire ou déshydrogénation. Selon la charge et les catalyseurs, les reformats peuvent avoir des concentrations très élevées de toluène, de benzène, de xylène et d'autres constituants aromatiques utiles dans la préparation de l'essence et dans les procédés pétrochimiques. L'hydrogène, important sous-produit, est séparé du reformat en vue d'être recyclé et utilisé dans d'autres procédés. Le produit obtenu dépend de la température et de la pression dans le réacteur, du catalyseur utilisé et du taux de recyclage de l'hydrogène. Certaines unités de reformage catalytique fonctionnent à basse pression, tandis que d'autres fonctionnent à haute pression. Dans certaines unités, le catalyseur est régénéré en continu; dans d'autres, les catalyseurs de tous les réacteurs sont régénérés durant les opérations de révision totale, alors que dans d'autres encore, on met l'un après l'autre les réacteurs hors service pour régénérer le catalyseur.

Durant le reformage catalytique, on traite la charge de naphtha avec de l'hydrogène pour éliminer les contaminants, comme les composés chlorés, soufrés et azotés, qui pourraient altérer le catalyseur. Le produit est vaporisé par détente et fractionné dans des tours où l'on élimine les gaz et les contaminants résiduels. La charge de naphtha désulfurée est acheminée dans l'unité de reformage catalytique où elle est chauffée jusqu'à vaporisation, puis envoyée dans un réacteur comportant un lit fixe de catalyseur métallique ou bimétallique contenant une petite quantité de platine, de molybdène, de rhénium ou d'autres métaux nobles. Les deux principales réactions qui se produisent sont la production de composés aromatiques à indice d'octane élevé, par élimination de l'hydrogène des molécules de la charge, et la conversion des paraffines linéaires en paraffines ramifiées ou isoparaffines.

Dans un autre procédé de reformage catalytique appelé *platforming*, la charge non hydrodésulfurée est combinée au gaz de recyclage et envoyée d'abord sur un catalyseur moins coûteux. Toutes les impuretés qui restent sont converties en sulfure d'hydrogène et en ammoniac; elles sont ensuite éliminées avant passage de la charge sur le catalyseur au platine. On remet en circulation la vapeur riche en hydrogène pour inhiber les réactions susceptibles d'altérer le catalyseur. Le produit qui sort du réacteur est séparé en reformat liquide, qui est dirigé vers une colonne de rectification, et en gaz, qui est comprimé et recyclé (voir [figure 78.14](#)).

Figure 78.14 Procédé de reformage catalytique



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Il faut mettre au point des procédures opératoires adéquates pour limiter les zones de surchauffe durant le démarrage. On devrait veiller à ne pas briser ni broyer le catalyseur lors du chargement des lits, car la poudre fine qui serait alors produite bloquerait les grilles de l'unité de reformage. Il faut prévoir des mesures de dépoussiérage lors de la régénération ou du remplacement du catalyseur. Il peut y avoir émission de petites quantités de monoxyde de carbone et de sulfure d'hydrogène durant la régénération du catalyseur. Il y a lieu d'envisager un lavage à l'eau lorsque le stabilisateur des unités de reformage a été encrassé par du chlorure d'ammonium et des sels de fer. Il peut y avoir formation de chlorure d'ammonium dans les échangeurs de prétraitement, ce qui entraîne corrosion et encrassement. Le chlorure d'hydrogène obtenu lors de l'hydrogénation des composés chlorés peut former des acides et du sel de chlorure d'ammonium. En cas de fuite ou de rejet, il y a un risque d'exposition du personnel à des naphthas aliphatiques et aromatiques, à des gaz riches en hydrogène, à du sulfure d'hydrogène et à du benzène.

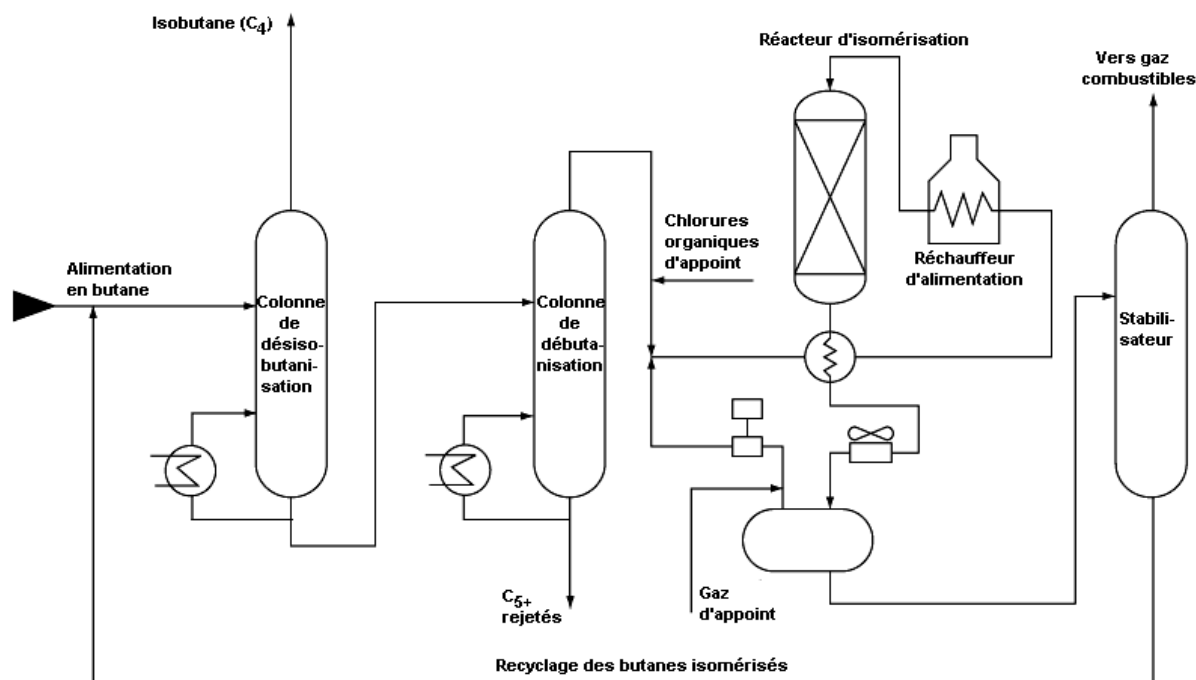
L'isomérisation

L'isomérisation permet de convertir le *n*-butane, le *n*-pentane et le *n*-hexane en leurs isoparaffines respectives. Certains des constituants des paraffines linéaires du naphtha léger obtenu par distillation directe ont un indice d'octane peu élevé. On peut convertir ces constituants en isomères ramifiés à indice d'octane élevé en réarrangeant les liaisons interatomiques sans changer le nombre ni le type des atomes. L'isomérisation ressemble au reformage catalytique, car elle comporte, elle aussi, un réarrangement des molécules d'hydrocarbures; cependant, contrairement au reformage catalytique, l'isomérisation ne fait que convertir les paraffines linéaires en isoparaffines. Le catalyseur utilisé pour l'isomérisation est différent de celui employé pour le reformage catalytique.

Les deux procédés distincts d'isomérisation sont l'isomérisation du butane (C₄) et l'isomérisation du pentane/hexane (C₅/C₆).

L'isomérisation du butane (C_4) produit une charge d'alkylation. Dans un procédé à basse température, on utilise du chlorure d'aluminium très actif ou du chlorure d'hydrogène comme catalyseur, sans chauffage, pour isomériser le *n*-butane. La charge traitée et préchauffée est ajoutée au flux de recyclage, mélangée à de l'acide chlorhydrique (HCl), puis passée dans le réacteur (voir [figure 78.15](#)).

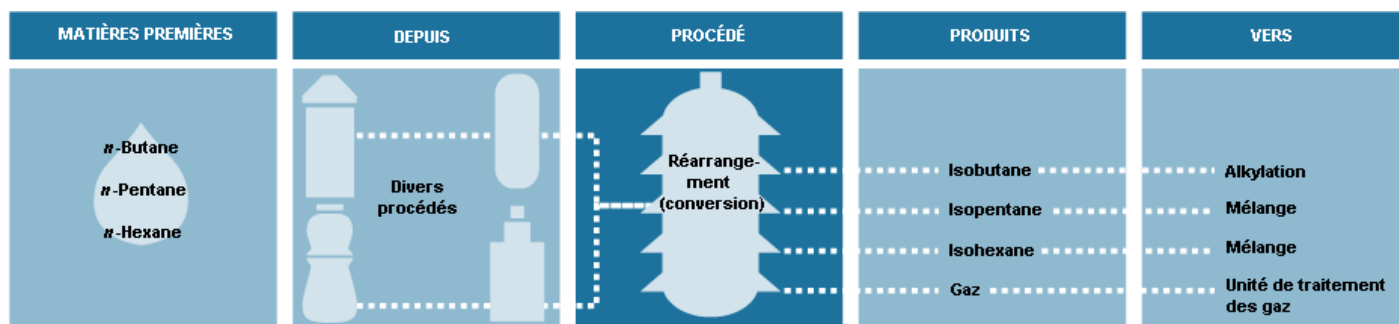
Figure 78.15 Isomérisation du C_4



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

L'isomérisation du pentane/hexane permet d'augmenter l'indice d'octane en convertissant le *n*-pentane et le *n*-hexane. Dans un procédé typique d'isomérisation du pentane/hexane, la charge séchée et désulfurée est mélangée à une petite quantité d'un chlorure organique et d'hydrogène recyclé, puis elle est portée à la température du réacteur. Ce mélange passe ensuite sur un catalyseur métallique déposé sur un support dans le premier réacteur où le benzène et les oléfines sont hydrogénés. La charge est ensuite envoyée dans le réacteur d'isomérisation où les paraffines sont transformées par isomérisation catalytique en isoparaffines; la charge est ensuite refroidie et acheminée vers un séparateur. Le gaz et l'hydrogène sortant du séparateur, auxquels on a ajouté de l'hydrogène d'appoint, sont recyclés. Le liquide est neutralisé à l'aide d'une substance alcaline, puis acheminé vers une colonne d'épuisement où le chlorure d'hydrogène est récupéré et recyclé (voir [figure 78.16](#)).

Figure 78.16 Procédé d'isomérisation



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

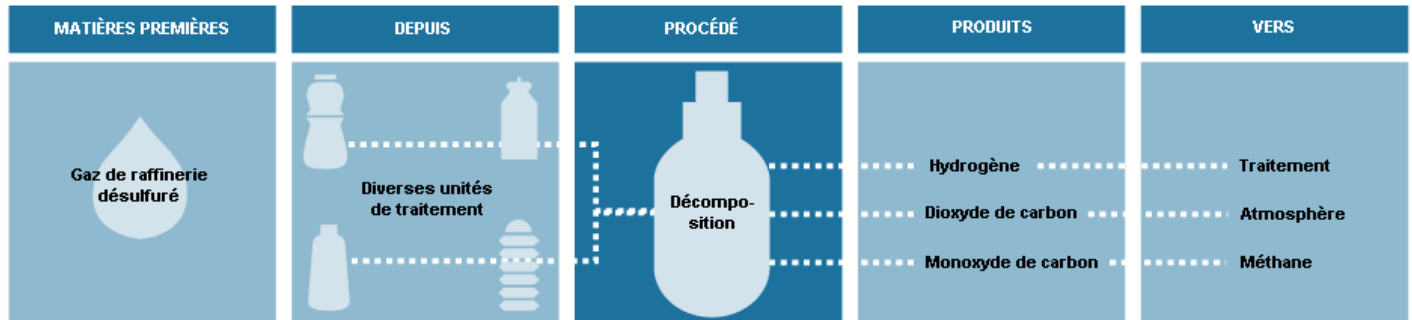
Il peut y avoir formation d'acide si la charge n'est pas complètement sèche et désulfurée, ce qui altérerait le catalyseur et entraînerait la corrosion du métal. L'eau ou la vapeur ne doivent pas pénétrer dans les zones contenant du chlorure d'hydrogène. Il faut prévoir des mesures pour en prévenir le rejet dans les égouts et les tuyaux d'évacuation. Pour le personnel, il y a risque d'exposition à l'isopentane, à des vapeurs et à des liquides de naphas aliphatiques, à un gaz riche en hydrogène, à de l'acide chlorhydrique, à du chlorure d'hydrogène et à des poussières (lorsqu'on utilise un catalyseur solide).

La production d'hydrogène (reformage à la vapeur)

Il faut disposer d'hydrogène très pur (95 à 99%) pour l'hydrodésulfuration, l'hydrogénation, l'hydrocraquage et les procédés pétrochimiques. Il faut donc en produire si la quantité obtenue comme sous-produit des procédés de raffinage n'est pas suffisante pour satisfaire la demande globale de la raffinerie.

Dans le reformage à la vapeur, les gaz désulfurés sont mélangés à de la vapeur surchauffée et le reformage est réalisé dans des tubes contenant un catalyseur à base de nickel. Le gaz reformé, qui est constitué de vapeur, d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone, est refroidi et traité dans des convertisseurs où le monoxyde de carbone réagit avec la vapeur pour donner de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone est lavé dans des solutions d'amine et rejeté dans l'atmosphère pendant que les solutions sont réactivées par chauffage. Le monoxyde de carbone qui subsiste dans le reformat est converti en méthane (voir [figure 78.17](#)).

Figure 78.17 Procédé de reformage à la vapeur



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

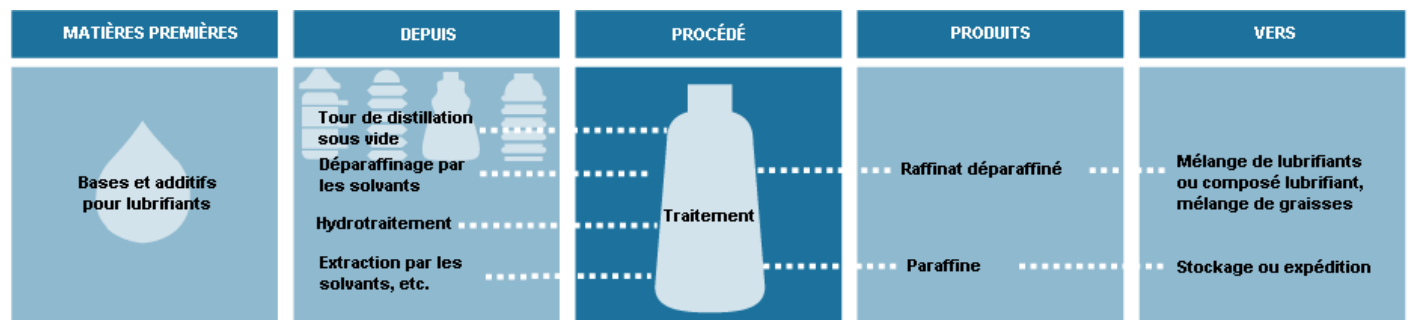
Il importe de procéder à des inspections et à des essais lorsqu'il existe un risque de défaillance des vannes du fait de la présence de contaminants dans l'hydrogène. Il convient d'empêcher l'entraînement des matières présentes dans les laveurs caustiques pour éviter la corrosion dans les préchauffeurs; il faut aussi éviter que les chlorures présents dans la charge ou dans le système de vapeur ne pénètrent dans les tubes de reformage et y contaminent le catalyseur. Il peut y avoir un risque d'exposition du personnel à la suite de la contamination du condensat par des matières de traitement, telles que des substances caustiques et des composés aminés, et en raison de la présence d'un excès d'hydrogène, de monoxyde de carbone ou de dioxyde de carbone. Enfin, le rejet de gaz chauds et de vapeur surchauffée risque de causer des brûlures.

Les divers procédés de raffinage

Les lubrifiants de base et les cires

Les huiles lubrifiantes et les cires sont obtenues par raffinage de diverses fractions provenant de la distillation atmosphérique et de la distillation sous vide. On a découvert, lors de l'invention de la distillation sous vide, que le résidu cireux constitue un meilleur lubrifiant que les graisses animales qui étaient jusque-là utilisées à cette fin. Cette invention marque le début de la technologie moderne de raffinage des lubrifiants à base d'hydrocarbures; son objectif principal est de débarrasser les fractions résiduelles des produits indésirables qu'elles contiennent, tels que les bitumes, les composés aromatiques sulfonés et les cires paraffiniques et isoparaffiniques, afin de produire des lubrifiants de haute qualité. Les procédés utilisés à cette fin comprennent le désasphaltage, l'extraction par les solvants et les procédés de séparation et de traitement tels que le déparaffinage et l'hydrofinissage (voir [figure 78.18](#)).

Figure 78.18 Procédé de fabrication d'huiles lubrifiantes et de paraffines



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Dans le procédé d'extraction, le brut réduit provenant de l'unité de distillation sous vide est désasphalté au propane et combiné à une charge d'huile lubrifiante obtenue par distillation directe; ce mélange est préchauffé, puis soumis à extraction par les solvants pour obtenir une charge appelée raffinat. Dans un procédé d'extraction typique utilisant du phénol comme solvant, la charge est mélangée au phénol dans la section de traitement à une température inférieure à 204 °C. Le phénol est ensuite séparé du raffinat et recyclé. On peut alors soumettre le raffinat à une autre extraction, mais en utilisant cette fois du furfural pour séparer les composés aromatiques des hydrocarbures non aromatiques; on obtient ainsi un raffinat plus pâle possédant un indice de viscosité amélioré et une meilleure stabilité à l'oxydation et à la chaleur.

On peut aussi soumettre le raffinat déparaffiné à d'autres traitements pour améliorer les qualités de l'huile de base. On utilise des adsorbants à base d'argile pour débarrasser les lubrifiants de base des molécules instables de couleur foncée qu'ils contiennent. Dans un autre procédé, l'hydrofinissage des lubrifiants, on fait passer le raffinat déparaffiné chaud et de l'hydrogène sur un catalyseur qui modifie légèrement la structure moléculaire, ce qui donne une huile de couleur plus pâle aux caractéristiques améliorées. On mélange ou on combine ensuite à des additifs les huiles lubrifiantes de base ainsi traitées, pour qu'elles satisfassent aux caractéristiques physiques et chimiques exigées des huiles à moteur, des lubrifiants industriels et des huiles de coupe.

Deux types distincts de cires sont tirés du pétrole brut: les cires de paraffine obtenues à partir de distillats, et les cires microcristallines, fabriquées à partir de résidus. Le raffinat provenant de l'unité d'extraction contient une quantité considérable de cire qu'il est possible d'enlever par extraction par les solvants et cristallisation. Le raffinat est mélangé à un solvant — tel qu'un mélange de propane, de méthyléthylcétone (MEK) et de toluène ou de méthylisobutylcétone (MIBK), par exemple —, puis il est refroidi dans des échangeurs de chaleur. On atteint la température de cristallisation en faisant évaporer le propane dans le refroidisseur et dans le bac d'alimentation du filtre. La cire est extraite en continu par filtration, puis lavée à l'aide d'un solvant froid pour récupérer l'huile qu'elle contient. Le solvant est extrait du raffinat déparaffiné par détente sous vide et strippage à la vapeur, puis il est recyclé.

La cire est chauffée dans un solvant chaud, refroidie, filtrée, puis lavée une dernière fois pour enlever toutes les traces d'huile. Il faut, avant de l'utiliser, la soumettre à un hydrofinissage destiné à améliorer son odeur et à éliminer toutes les traces de composés aromatiques, afin qu'elle

puisse être utilisée dans l'industrie alimentaire. Le raffinat déparaffiné qui contient de petites quantités de paraffines, de naphènes et de certains composés aromatiques, peut encore subir un traitement plus poussé en vue de son utilisation comme huile lubrifiante de base.

Il est important de réguler la température du purificateur pour prévenir la corrosion par le phénol. La cire peut bloquer les systèmes d'éégout ou d'évacuation de l'huile et être nuisible au traitement des eaux usées. Il existe un risque d'exposition du personnel aux solvants utilisés lors du procédé, comme le phénol, le propane, le mélange MEK/toluène ou la MIBK. L'inhalation de gaz ou de vapeurs d'hydrocarbures, de naphtha aromatique contenant du benzène, du sulfure d'hydrogène et des gaz riches en hydrogène utilisés lors du procédé présente aussi des risques.

Le traitement des bitumes

Après les opérations de distillation primaires, il faut faire subir aux bitumes, qui constituent une portion du résidu, un traitement qui leur donneront les caractéristiques requises pour leur utilisation finale. Le bitume destiné aux matériaux de couverture est obtenu par soufflage d'air. Le résidu est chauffé dans un four tubulaire jusqu'à une température atteignant presque son point d'éclair, puis il est chargé dans une tour de soufflage où de l'air chaud est injecté pendant une durée prédéterminée. La déshydrogénation du bitume donne du sulfure d'hydrogène et l'oxydation produit du dioxyde de soufre. On injecte de la vapeur au sommet de la tour pour entraîner les contaminants, puis on fait passer cette vapeur dans un épurateur pour condenser les hydrocarbures.

En général, on utilise la distillation sous vide pour produire le bitume utilisé pour les revêtements routiers. Le résidu est chauffé, puis chargé dans une colonne maintenue sous vide pour éviter qu'il y ait craquage.

L'eau obtenue par condensation de la vapeur utilisée dans les divers procédés de traitement du bitume renferme des traces d'hydrocarbures. Toute perte de vide peut entraîner l'entrée d'air atmosphérique et provoquer un incendie. Lors de la production de bitume, l'augmentation de la température au fond de la tour de distillation sous vide pour améliorer l'efficacité du procédé peut entraîner la production de méthane par craquage thermique. Il risque alors d'y avoir, dans les réservoirs de stockage du bitume, production de vapeurs en concentrations comprises dans la plage d'inflammabilité, mais non détectables par l'essai flash. L'air soufflé peut entraîner la formation de HAP. L'eau obtenue par condensation lors du traitement du bitume par soufflage d'air peut aussi contenir divers contaminants.

Les procédés d'adoucissement et de traitement des hydrocarbures

De nombreux produits, comme les naphthas thermiques obtenus par viscoréduction, cokéfaction ou craquage thermique, ainsi que les naphthas et les distillats riches en soufre produits par distillation du pétrole brut, doivent subir un traitement avant d'être utilisés dans les mélanges d'essence et de mazout. Les produits de distillation, comprenant le kérosène et d'autres distillats, peuvent contenir des traces de composés aromatiques, tandis que les naphènes et les huiles lubrifiantes de base peuvent contenir de la cire. Ces produits indésirables sont éliminés soit aux étapes de raffinage intermédiaires, soit juste avant les opérations de mélange et de stockage, grâce à des procédés de raffinage tels que l'extraction et le déparaffinage par les solvants. Divers produits intermédiaires et produits finis, comprenant les distillats moyens, l'essence, le kérosène, les carburateurs et les gaz acides, doivent être séchés et adoucis. Le traitement s'effectue lors d'une étape intermédiaire du raffinage ou juste avant les opérations de mélange et de stockage; il permet de débarrasser l'huile de contaminants tels que les composés organiques contenant du soufre, de l'azote et de l'oxygène, les métaux dissous, les sels inorganiques et les sels solubles dissous dans de l'eau émulsifiée. Les substances de traitement comprennent des acides, des solvants, des alcalis, des oxydants et des adsorbants. Les traitements acides permettent d'améliorer l'odeur, la couleur et d'autres propriétés des lubrifiants de base, de prévenir la corrosion et la contamination des catalyseurs et d'accroître la stabilité du produit. Le sulfure d'hydrogène éliminé des gaz acides «secs» par adsorption (sur de la diéthanolamine) est envoyé à la torche, utilisé comme combustible ou converti en soufre. Le type de traitement ou de produits employés dépend du pétrole brut traité, des procédés intermédiaires et des spécifications du produit final.

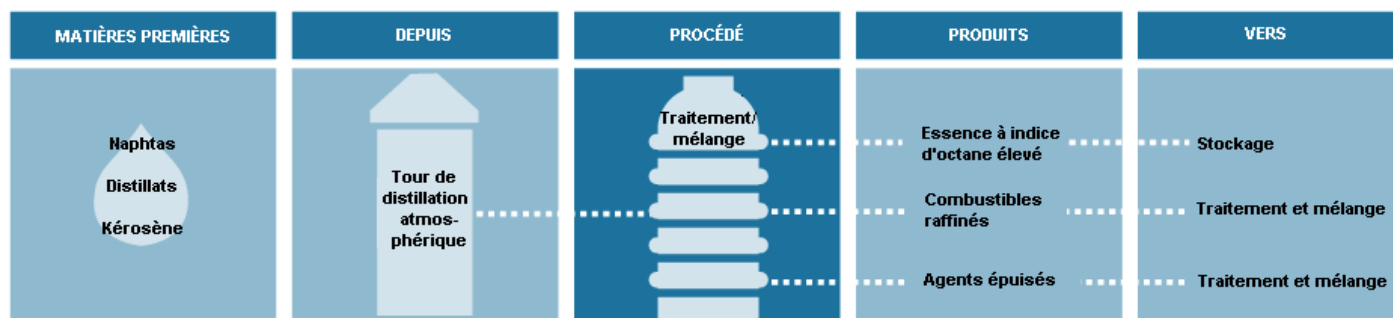
Les procédés de traitement par solvant

L'extraction par les solvants permet de séparer les composés aromatiques, les naphènes et les impuretés du produit en les dissolvant ou en les précipitant. Cela permet de prévenir la corrosion, de protéger le catalyseur lors des opérations chimiques ultérieures et d'améliorer les produits finis en éliminant les hydrocarbures insaturés et aromatiques des lubrifiants et des graisses de base.

On assèche la charge puis on la soumet à un traitement par solvant en conditions d'écoulement continu à contre-courant. Dans un procédé, on lave la charge avec un liquide dans lequel les substances à éliminer sont plus solubles que le produit recherché. Dans un autre, l'addition de solvants sélectionnés provoque la précipitation des impuretés. Le solvant est séparé du produit par chauffage, évaporation ou fractionnement; les traces qui restent dans le raffinat sont ensuite éliminées par épuisement ou détente sous vide. On peut faire appel à la précipitation électrostatique pour séparer les composés inorganiques. Le solvant est ensuite régénéré et réutilisé.

Parmi les produits chimiques normalement utilisés dans le procédé d'extraction, on compte une grande variété d'acides, d'alcalis et de solvants, dont le phénol et le furfural, ainsi que des oxydants et des adsorbants. Dans le procédé d'adsorption, les substances liquides sont adsorbées sur la surface de matières solides très poreuses. Le choix du procédé et des produits chimiques dépend de la nature de la charge à traiter, des contaminants présents et des exigences relatives aux produits finis (voir [figure 78.19](#)).

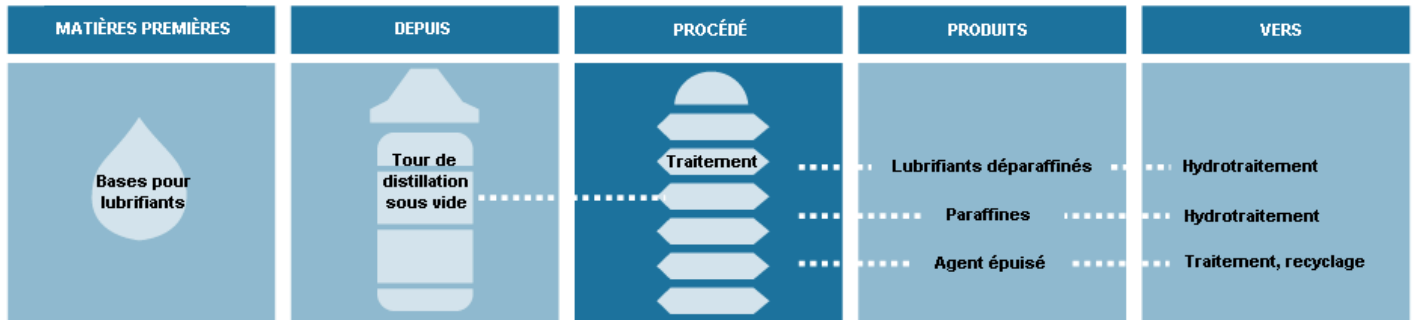
Figure 78.19 Procédé d'extraction par les solvants



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Le *déparaffinage par solvant*, qui élimine la cire présente dans le distillat ou le résidu d'huiles de base, peut être appliqué à n'importe quelle étape du raffinage. La charge contenant des matières cireuses est refroidie par passage dans un échangeur de chaleur et par réfrigération, puis un solvant est ajouté pour faciliter la formation de cristaux qui sont extraits par filtration sous vide. L'huile déparaffinée et le solvant sont soumis à une détente sous vide et épurés par épauement, puis la cire passe dans un décanteur à eau, une colonne de fractionnement du solvant et une tour de détente (voir [figure 78.20](#)).

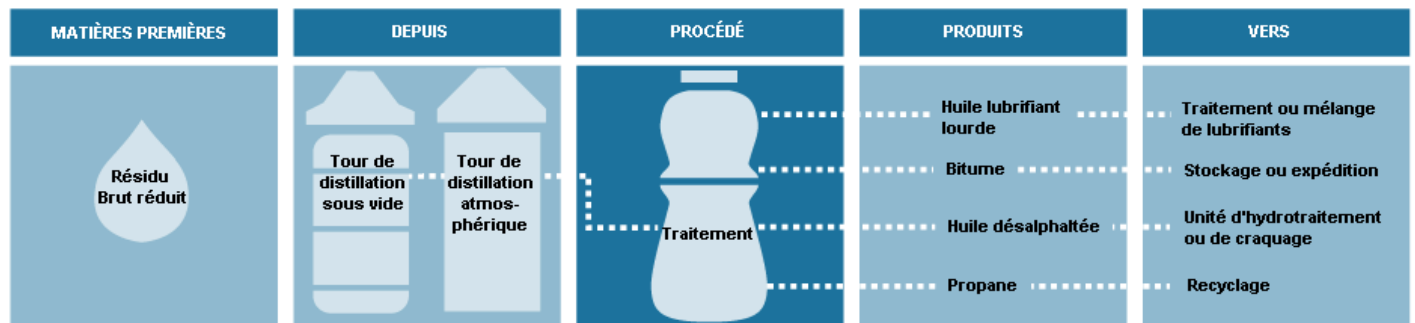
Figure 78.20 Procédé de déparaffinage par solvant



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Le *désasphaltage par solvant* permet de séparer les fractions d'huile lourde et d'obtenir de l'huile lubrifiante lourde, des produits destinés au craquage catalytique et des bitumes. On pompe la charge et du propane (ou de l'hexane) liquéfié dans une tour d'extraction, en proportions, à une température et à une pression réglées avec précision. La séparation est réalisée dans un contacteur rotatif à disques qui exploite les différences de solubilité. On évapore les produits, puis on les sépare par entraînement à la vapeur pour récupérer le propane qui est recyclé. Le désasphaltage par solvant permet aussi de débarrasser la charge des composés soufrés et azotés, des métaux, des résidus de carbone et des paraffines qu'elle contient (voir [figure 78.21](#)).

Figure 78.21 Procédé de désasphaltage par solvant



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Considérations de sécurité et de santé

Dans le désasphaltage par solvant, toute perte de vide risque de provoquer un incendie en raison de la pénétration d'air dans l'unité. On peut aussi être exposé aux vapeurs de solvant de déparaffinage, constitué d'un mélange de MEK et de toluène. Bien que l'extraction par solvant soit un procédé en circuit fermé, elle comporte un risque d'exposition aux HAP cancérigènes présents dans les huiles traitées et aux solvants d'extraction, comme le phénol, le furfural, le glycol, la MEK, des amines et d'autres produits mis en œuvre ou manipulés lors des opérations.

Il faut réguler la température et la pression avec précision durant le désasphaltage pour éviter toute perturbation. De plus, l'humidité, un excès de solvant et une baisse de la température de traitement peuvent entraîner la formation de mousse et affecter ainsi le bon fonctionnement des opérations. Le contact avec de l'huile chaude provoque des brûlures de la peau. Il existe un risque d'exposition du personnel à de l'huile chaude contenant des composés aromatiques polycycliques cancérigènes, à du propane liquéfié et des vapeurs de propane, du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de soufre.

Les procédés d'hydrotraitement

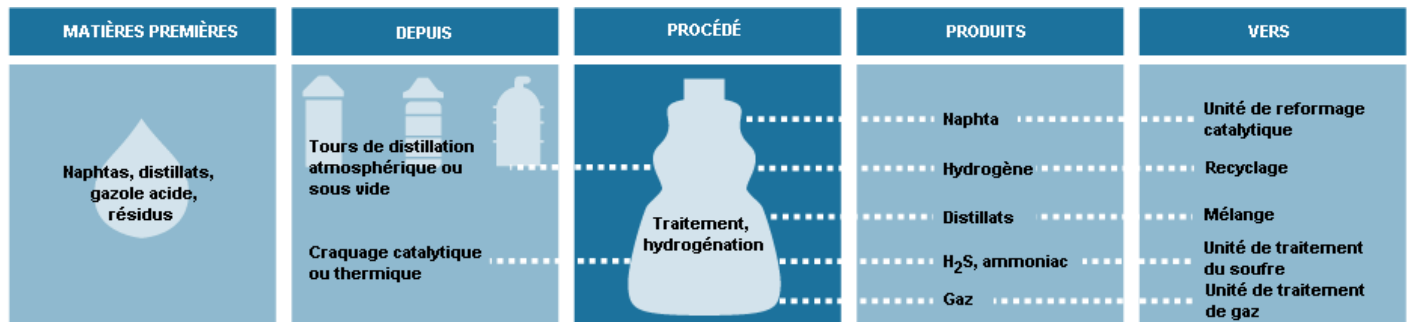
L'hydrotraitement permet d'éliminer environ 90% des contaminants, y compris l'azote, le soufre, les métaux et les hydrocarbures non saturés (oléfines) présents dans les fractions pétrolières liquides, comme l'essence de distillation directe. L'hydrotraitement est semblable à l'hydrocraquage, les deux procédés utilisant de l'hydrogène et un catalyseur pour augmenter la teneur en hydrogène de la charge d'oléfines. Cependant, le degré de saturation est plus faible que celui obtenu par hydrocraquage. Normalement, l'hydrotraitement s'effectue avant des opérations comme le reformage catalytique, pour éviter que le catalyseur ne soit contaminé par la charge non traitée. L'hydrotraitement est aussi pratiqué avant le craquage catalytique pour réduire la teneur en soufre, améliorer les rendements et convertir les fractions de distillats moyens en kérosène fini, en carburant diesel et en fioul de chauffage.

Les procédés d'hydrotraitement varient selon les charges et les catalyseurs. L'hydrodésulfuration élimine le soufre présent dans le kérosène, réduit les composés aromatiques et les caractéristiques de formation de gommages et sature les oléfines. L'hydroformage est un procédé de déshydrogénation permettant de récupérer l'hydrogène en excès et d'obtenir des essences à indice d'octane élevé. Les produits hydrotraités sont mélangés à d'autres produits ou sont utilisés comme charges de reformage catalytique.

Dans l'*hydrodésulfuration catalytique*, la charge est désaérée, mélangée à de l'hydrogène, préchauffée, puis introduite sous haute pression dans un réacteur catalytique à lit fixe. L'hydrogène est séparé et recyclé, puis le produit est stabilisé dans une colonne d'épauement, dont on soutire les

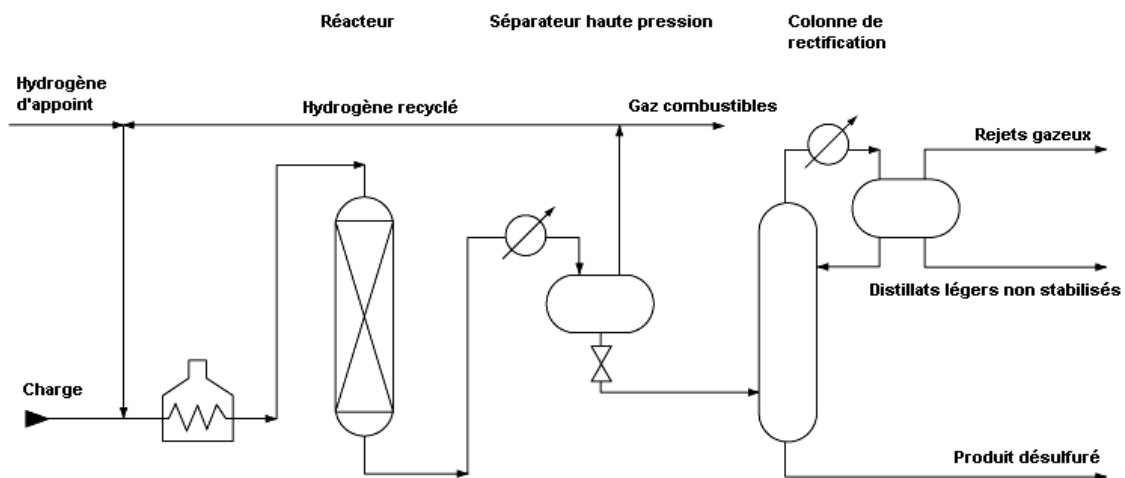
fractions légères. Au cours de cette opération, les composés soufrés et azotés présents dans la charge sont convertis en sulfure d'hydrogène (H_2S) et en ammoniac (NH_3). Le sulfure d'hydrogène et l'ammoniac résiduels sont enlevés par entraînement à la vapeur, passage dans un séparateur haute et basse pression ou lavage dans une solution d'amines, ce qui permet d'obtenir un mélange très riche en sulfure d'hydrogène dont il est possible d'extraire le soufre élémentaire (voir [figures 78.22](#) et [78.23](#)).

Figure 78.22 Procédé d'hydrodésulfuration



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Figure 78.23 Schéma du procédé d'hydrodésulfuration



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

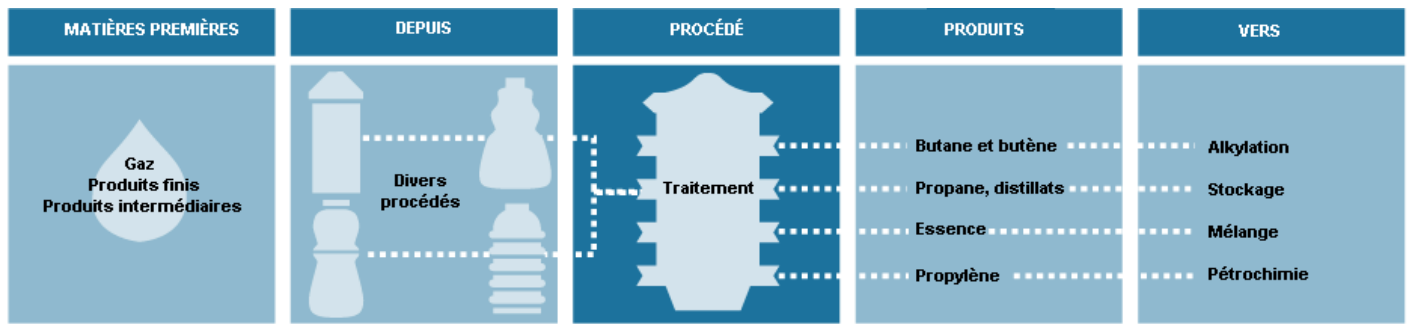
Lors de l'hydrotraitement, il faut maintenir au plus bas niveau possible la teneur en sulfure d'hydrogène de la charge pour réduire la corrosion. Il peut y avoir formation de chlorure d'hydrogène qui se condensera sous forme d'acide chlorhydrique dans les zones moins chaudes de l'unité. Il peut aussi y avoir formation d'hydrosulfure d'ammonium dans les unités fonctionnant à température et pression élevées. En cas de rejet, il y a un risque d'exposition du personnel à des vapeurs de naphta aromatique contenant du benzène, du sulfure d'hydrogène ou de l'hydrogène; en cas de fuite ou de déversement d'eau acide, il y a un risque d'exposition à de l'ammoniac. Il peut aussi y avoir présence de phénols lors du traitement de charges possédant un point d'ébullition élevé.

Un temps de contact excessif ou une température trop élevée entraîneront la formation de coke dans l'unité. Lors du déchargement du catalyseur enrobé de coke, il faut prendre des précautions pour éviter que le sulfure de fer ne provoque un incendie. Il faut, dans ces cas, refroidir le catalyseur jusqu'à une température inférieure à $49\text{ }^{\circ}\text{C}$ avant de procéder à son déchargement, ou le placer dans des conteneurs inertisés à l'azote et le laisser refroidir avant de le manipuler. On peut utiliser des additifs antimousse spéciaux pour prévenir la contamination du catalyseur par le silicone entraîné dans la charge de l'unité de cokéfaction.

Autres procédés d'adoucissement et de traitement

Les procédés de traitement, de séchage et d'adoucissement permettent de débarrasser les essences de base des impuretés qu'elles contiennent (voir [figure 78.24](#)).

Figure 78.24 Procédé d'adoucissement et de traitement



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Dans les procédés d'adoucissement, on utilise de l'air ou de l'oxygène. Un excès d'oxygène peut provoquer un incendie dans le décanteur compte tenu de la présence d'électricité statique. Il y a un risque d'exposition du personnel à du sulfure d'hydrogène, à du dioxyde de soufre, à des substances caustiques (hydroxyde de sodium), à des substances caustiques usées, au catalyseur épuisé (Mercox), à des poussières de catalyseur et à des agents d'adoucissement (carbonate de sodium et bicarbonate de sodium).

Les installations de traitement des gaz acides par des amines

Il faut traiter les gaz acides (gaz combustibles contenant du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone, obtenus lors d'opérations telles que le craquage catalytique et l'hydrotraitement) avant de les utiliser comme combustibles dans la raffinerie. Le traitement par des amines débarrasse les circuits de gaz acides et d'hydrocarbures des contaminants corrosifs qu'ils contiennent. Dans une installation de ce genre, les hydrocarbures gazeux et liquides contenant du dioxyde de carbone ou du sulfure d'hydrogène sont chargés dans une tour d'absorption des gaz ou dans un extracteur liquide, où les contaminants acides sont absorbés dans des solutions aminées (monoéthanolamine (MEA), diéthanolamine (DEA) ou méthyl-diéthanolamine (MDEA)) par lavage à contre-courant. Les gaz ou les liquides épurés sont soutirés au sommet de l'installation et les amines acheminées dans un régénérateur où les constituants acides sont extraits par chauffage et traitement dans un rebouilleur, puis éliminés; les amines sont recyclées.

Pour combattre la corrosion, il faut adopter des méthodes de travail éprouvées et contrôler la température au fond du régénérateur ainsi que celle du rebouilleur. On veillera à ce que les installations soient exemptes d'oxygène pour prévenir l'oxydation des amines. Il y a risque d'exposition à des composés aminés (par exemple, MEA, DEA ou MDEA), à du sulfure d'hydrogène et à du dioxyde de carbone.

L'adoucissement et le séchage

Lors de l'adoucissement (élimination des mercaptans), on traite les composés soufrés (sulfure d'hydrogène, thiophène et mercaptans) afin d'améliorer la couleur, l'odeur et la stabilité à l'oxydation du produit et de réduire les concentrations de dioxyde de carbone dans l'essence. Certains mercaptans sont éliminés par contact avec un produit hydrosoluble (par exemple, l'acide sulfurique) avec lequel ils réagissent. On utilise un liquide caustique (hydroxyde de sodium), des composés aminés (diéthanolamine) ou un lit fixe catalytique pour convertir les mercaptans en disulfures, d'odeur moins désagréable.

Le séchage du produit (élimination de l'eau) est réalisé par adsorption de l'eau en présence ou non d'adsorbants. Certains procédés comportant l'adsorption sur des tamis moléculaires permettent d'effectuer simultanément le séchage et l'adoucissement.

La récupération du soufre

La récupération du soufre permet d'éliminer le sulfure d'hydrogène contenu dans les gaz acides et les hydrocarbures. Le procédé Claus convertit le sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire grâce à des réactions thermiques et catalytiques. On brûle le sulfure d'hydrogène dans des conditions contrôlées, puis, grâce à des séparateurs, on élimine l'eau et les hydrocarbures des gaz d'alimentation que l'on catalyse ensuite pour récupérer le soufre restant. Les vapeurs de soufre obtenues lors du brûlage et de la conversion sont condensées et récupérées.

Le traitement des gaz résiduaires

Le traitement des gaz résiduaires provenant des unités de récupération du soufre est réalisé par oxydation ou par réduction selon la composition des gaz et les impératifs économiques. Les procédés d'oxydation convertissent par combustion tous les composés soufrés en dioxyde de soufre, tandis que les procédés de réduction les transforment en sulfure d'hydrogène.

L'élimination du sulfure d'hydrogène

L'élimination du sulfure d'hydrogène est un traitement primaire que l'on fait subir à la charge d'hydrocarbures pour éviter la contamination des catalyseurs. Selon la charge utilisée et la nature des contaminants, la désulfuration pourra s'effectuer soit par absorption sur du charbon actif, à la température ambiante, soit par une hydrogénation catalytique à haute température suivie d'un traitement à l'oxyde de zinc.

Les unités de traitement des gaz saturés et non saturés

Les produits provenant de diverses unités d'une raffinerie sont acheminés vers les unités de traitement des gaz, où les butanes et les butènes sont extraits en vue de servir de charge d'alkylation; les constituants plus lourds sont envoyés à l'unité de mélange des essences, tandis que le propane est récupéré pour la production de GPL et que le propylène est récupéré pour l'industrie pétrochimique.

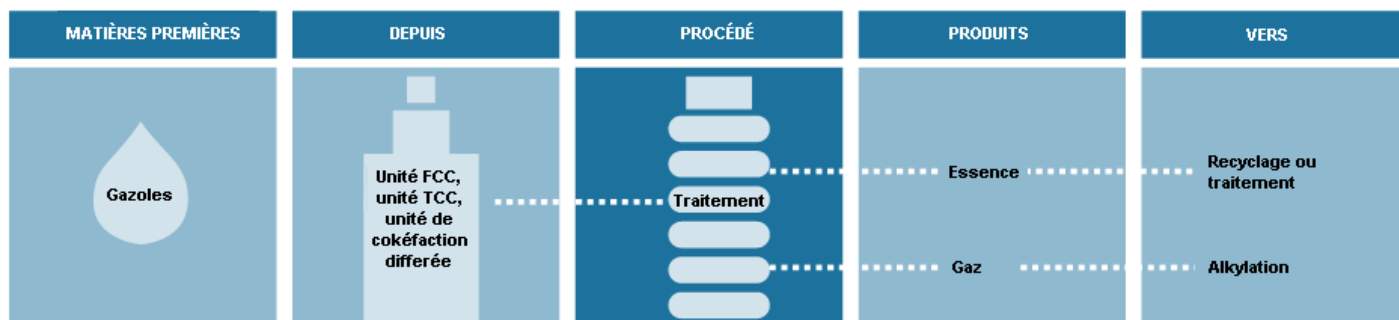
Dans les unités de traitement des gaz saturés, on sépare les constituants des gaz de raffinerie qui comprennent les butanes destinés à l'alkylation, les pentanes qui entrent dans la préparation de l'essence, les GPL qui servent de combustible et l'éthane qui est utilisé dans l'industrie pétrochimique. Il y a deux procédés de traitement des gaz saturés: l'absorption-fractionnement et le fractionnement direct. Dans le procédé d'absorption-fractionnement, les gaz et les liquides provenant de diverses unités sont acheminés vers un absorbeur/déséthaniseur où les fractions en C₂ et les fractions plus légères sont séparées par absorption dans une huile pauvre, puis récupérées pour être utilisées comme gaz combustible

ou charge pétrochimique. Les fractions plus lourdes restantes sont épurées puis envoyées dans un débutaniseur, et l'huile d'absorption est retournée dans l'absorbeur/déséthaneur. La fraction contenant les hydrocarbures en C₃/C₄ est séparée des pentanes dans le débutaniseur, épurée pour éliminer le sulfure d'hydrogène, puis acheminée vers une colonne de séparation en vue de séparer le propane et le butane. Il n'y a pas d'étape d'absorption dans les unités de fractionnement. Le choix du procédé de traitement des gaz saturés dépend de la charge utilisée et des produits demandés.

La présence de sulfure d'hydrogène, de dioxyde de carbone ou d'autres composés formés lors de traitements antérieurs constitue une source de corrosion. Il faut assécher les flux contenant de l'ammoniac avant de procéder au traitement. On ajoute à l'huile d'absorption des produits destinés à prévenir l'encrassement des échangeurs de chaleur. On utilise des inhibiteurs de corrosion pour éviter la corrosion dans les installations de tête. Il y a un risque d'exposition du personnel au sulfure d'hydrogène, au dioxyde de carbone, à l'hydroxyde de sodium, ainsi qu'à la MEA, la DEA et la MDEA utilisées lors des traitements antérieurs.

Dans les unités de traitement des gaz non saturés, on récupère les hydrocarbures légers contenus dans les gaz humides provenant des unités de craquage catalytique et des accumulateurs de tête ou des récepteurs de fractionnement de l'unité de cokéfaction retardée. Dans un procédé typique, les gaz humides sont comprimés et traités par des amines pour éliminer le sulfure d'hydrogène soit avant, soit après passage dans un absorbeur de fractionnement où ils sont mélangés à un courant d'essence débutanisée. Les fractions légères sont séparées par chauffage dans un rebouilleur; les gaz rejetés sont acheminés vers un absorbeur spongieux, tandis que les résidus sont envoyés dans une colonne de séparation. Une partie des hydrocarbures débutanisés est recyclée et le reste va dans un séparateur. On envoie les gaz de tête dans un dépropaniseur pour les utiliser comme charge d'alkylation (voir [figure 78.25](#)).

Figure 78.25 Procédé de traitement des gaz non saturés



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

Il y a risque de corrosion par le sulfure d'hydrogène et les cyanures humides dans les unités de traitement des gaz non saturés où sont acheminées des charges des unités FCC. Lorsque les charges proviennent d'une unité de cokéfaction retardée ou d'une unité TCC, il peut y avoir corrosion par le sulfure d'hydrogène et formation de dépôts ammoniacaux dans la partie haute pression des compresseurs de gaz. Il y a un risque d'exposition du personnel à du sulfure d'hydrogène, ainsi qu'à des composés aminés comme la MEA, la DEA et la MDEA.

Les procédés de mélange des essences, des fiouls légers et des lubrifiants de base

Le mélangeage consiste à mettre physiquement en contact un certain nombre de fractions liquides différentes d'hydrocarbures en vue d'obtenir des produits finis présentant les caractéristiques spécifiques recherchées. On peut mélanger les produits en continu au moyen d'un collecteur (manifold), ou en discontinu, c'est-à-dire par lots, dans des réservoirs et des bacs. On mélange en continu l'essence, les distillats, les carburateurs et les lubrifiants de base en injectant des proportions déterminées de chaque constituant dans le circuit principal où elles sont parfaitement mélangées par la turbulence ambiante.

- Les essences sont des mélanges de reformats, d'alkylats, d'essence de distillation directe, d'essences obtenues par craquage thermique et catalytique, d'essence de cokéfaction, de butane et d'additifs appropriés.
- Le fioul et le carburant diesel sont des mélanges de distillats et de coupes pétrolières recyclées; les carburateurs peuvent être constitués d'un distillat direct ou être un mélange de distillat et de naphtha.
- Les huiles lubrifiantes sont des mélanges d'huiles de base raffinées.
- Le bitume est un mélange constitué de diverses matières résiduelles, selon l'utilisation prévue.

On ajoute souvent des additifs à l'essence et aux carburants pendant ou après le mélange pour leur conférer des propriétés spécifiques que l'on ne trouve pas dans les hydrocarbures pétroliers. Ces additifs comprennent, entre autres, des améliorants de l'indice d'octane, des antidétonants, des antioxydants, des inhibiteurs de gomme, des antimoussants, des inhibiteurs de rouille, des nettoyants de carburateur, des détergents de nettoyage des injecteurs, des odorants pour carburant diesel, des colorants, des antistatiques, des agents oxydants pour l'essence comme le méthanol, l'éthanol et le méthyl-*tert*-butyléther ainsi que des désactivateurs de métaux.

Il faut contrôler de près toutes les opérations de mélange en vue de maintenir la qualité demandée. Il importe de nettoyer toutes les surfaces où il y a eu déversement et de colmater les fuites pour éliminer les risques de glissade et de chute. Les additifs en fûts et en sacs seront manipulés avec précaution pour éviter les efforts excessifs et l'exposition à des produits nocifs. Il y a risque de contact avec des additifs dangereux, des produits chimiques, du benzène et d'autres matières durant les opérations de mélangeage; il faut donc mettre en place des mesures de prévention technique, prévoir le port d'un équipement de protection individuelle et appliquer des mesures d'hygiène pour minimiser les risques d'exposition.

Les opérations auxiliaires

Dans une raffinerie, les opérations auxiliaires comprennent celles dont le but est de fournir de la chaleur ou du froid, de contrôler la pression, de réduire les émissions dangereuses, de récupérer et de traiter les eaux usées, de fournir de l'énergie électrique (vapeur, air ou gaz) et d'assurer le pompage, le stockage, le traitement et le refroidissement de l'eau nécessaire aux opérations.

Le traitement des eaux usées

Les eaux usées produites lors du raffinage comprennent la vapeur condensée, les eaux d'épuisement, les solutions caustiques usées, l'eau de purge des tours de refroidissement et des chaudières, l'eau de lavage, l'eau de neutralisation des déchets alcalins et acides et l'eau utilisée dans d'autres procédés. Typiquement, les eaux usées contiennent des hydrocarbures, des matières dissoutes, des solides en suspension, des phénols, de l'ammoniac, des sulfures et d'autres composés. Les traitements d'épuration sont appliqués aux eaux de procédé, aux eaux de ruissellement et aux eaux d'égout avant leur rejet. Des autorisations peuvent être nécessaires pour ces traitements; dans les autres cas, les eaux doivent être recyclées.

Il existe un risque d'incendie si les vapeurs émanant d'eaux usées contenant des hydrocarbures se trouvent en contact avec une source d'inflammation. Il y a un risque d'exposition du personnel à divers produits chimiques et déchets pendant les prélèvements opérés dans les différents circuits, les inspections, les travaux de maintenance et les révisions des installations.

Le prétraitement

Le prétraitement est l'opération initiale qui consiste à séparer les hydrocarbures et les solides présents dans les eaux usées. On utilise pour ce faire des séparateurs API (American Petroleum Institute), des plaques de déshuilage et des bassins de décantation pour éliminer les hydrocarbures en suspension, les boues huileuses et les solides par séparation par gravité, par écumage et par filtration. Les eaux usées acides sont neutralisées avec de l'ammoniac, de la chaux ou du carbonate de sodium. Les eaux usées alcalines sont traitées avec de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, des gaz de carneau riches en dioxyde de carbone ou du soufre. Certaines émulsions d'huile dans l'eau sont d'abord chauffées pour séparer l'huile de l'eau. La séparation par gravité dépend de la différence de densité entre l'eau et les gouttelettes d'huile non miscible qui permet d'obtenir à la surface des eaux usées une couche d'huile libre qui est éliminée par écumage.

L'épuration par rectification

On obtient de l'eau contenant des sulfures, appelée eau acide, lors du craquage catalytique et de l'hydrotraitement et chaque fois que de la vapeur est condensée en présence de gaz contenant du sulfure d'hydrogène.

Les sulfures et l'ammoniac sont éliminés par rectification, tandis que les phénols le sont par extraction par les solvants. Il peut être nécessaire de refroidir les eaux usées à recycler pour en extraire la chaleur ou de les soumettre à une oxydation par pulvérisation ou par épuisement à l'air pour en éliminer les phénols, les nitrates et l'ammoniac.

Les traitements secondaires

Après le prétraitement, on élimine les solides en suspension par sédimentation ou par flottation avec insufflation d'air. Les eaux usées à faible teneur en matières solides sont tamisées ou filtrées; on ajoute parfois des flocculants pour faciliter la séparation. Des matières présentant de très bonnes caractéristiques d'adsorption peuvent être utilisées dans les filtres à lit fixe ou ajoutées dans les eaux usées afin d'obtenir des boues qui seront extraites par sédimentation ou par filtration. Les procédés secondaires permettent de dégrader biologiquement et d'oxyder les matières organiques solubles; ils mettent en œuvre des boues activées, des lagunes aérées ou non, des filtres bactériens ou des traitements anaérobies. D'autres méthodes de traitement permettent d'épurer les eaux usées des huiles et des produits chimiques qu'elles contiennent.

Les traitements tertiaires

Les traitements tertiaires permettent d'éliminer certains autres polluants et de satisfaire ainsi aux exigences réglementaires en matière de rejets. Ils comprennent la chloration, l'ozonation, l'échange d'ions, l'osmose inverse et l'adsorption sur charbon actif. On peut introduire de l'oxygène sous pression dans les circuits d'eaux usées pour oxyder certains produits chimiques ou pour satisfaire aux exigences relatives à la teneur en oxygène imposées par la réglementation.

Les tours de refroidissement

Les tours de refroidissement permettent d'extraire la chaleur de l'eau de procédé, par évaporation et transfert de chaleur latente entre l'eau chaude et l'air. Il y a deux types de tours: les tours à contre-courant et les tours à écoulement transversal.

- Dans le refroidissement à contre-courant, l'eau chaude est pompée dans la chambre la plus haute, d'où elle retombe à l'intérieur de la tour. De nombreuses chicanes situées sur toute la hauteur de la tour dispersent l'eau et favorisent son refroidissement. Simultanément, de l'air sous pression est injecté au bas de la tour, à contre-courant de l'eau. Les tours à tirage aspiré comportent des ventilateurs au point de sortie de l'air, tandis que celles à tirage pressurisé comportent des ventilateurs ou des soufflantes au point d'entrée de l'air.
- Dans les tours à écoulement transversal, l'air est injecté à angle droit par rapport à la direction du courant d'eau dans toute la structure.

L'eau de refroidissement qui est recirculée doit être traitée pour éliminer les impuretés et les hydrocarbures dissous. Les impuretés présentes dans l'eau de refroidissement peuvent corroder et encrasser les tuyauteries et les échangeurs de chaleur; le tartre provenant de sels en solution peut se déposer dans les tuyaux et des micro-organismes peuvent endommager les tours qui sont construites en bois.

L'eau des tours de refroidissement peut être contaminée par des matières utilisées dans le procédé et par des sous-produits (dioxyde de soufre, sulfure d'hydrogène et dioxyde de carbone notamment), avec les risques correspondants d'exposition. Il y a aussi risque d'exposition aux produits de traitement de l'eau et au sulfure d'hydrogène lorsque des eaux usées sont traitées à la sortie des tours de refroidissement. Comme l'eau est saturée d'oxygène durant son refroidissement dans l'air, les risques de corrosion sont plus importants. On peut éviter la corrosion en ajoutant à l'eau de refroidissement une substance qui forme une couche protectrice sur les tuyauteries et autres surfaces métalliques.

Si l'eau de refroidissement est contaminée par des hydrocarbures, des vapeurs inflammables peuvent être entraînées dans l'air rejeté et causer un incendie au contact d'une source d'inflammation. Il existe un risque d'incendie particulier en présence de zones relativement sèches dans les tours de refroidissement à tirage induit faites de matériaux combustibles. Une panne d'énergie dans l'alimentation des ventilateurs ou des pompes peut avoir de sérieuses conséquences sur le bon déroulement de la production.

La production de vapeur

La vapeur indispensable aux opérations est produite par des chaudières groupées dans une centrale ou à partir des gaz de carneau ou de la chaleur provenant d'autres sources. Les installations utilisées à cette fin comprennent:

- les foyers, ainsi que leurs brûleurs et systèmes d'alimentation en air de combustion;
- les circuits à tirage aspiré ou pressurisé permettant de capter les gaz de carneau des fours, les souffleurs de suie et les systèmes à air comprimé qui maintiennent l'étanchéité des garnitures qui empêchent les gaz de carneau de s'échapper;
- les chaudières, constituées de tubulures pour la circulation du mélange vapeur-eau dans le foyer de manière à maximiser le transfert de chaleur (ces tubulures relient les collecteurs de vapeur, situés à la partie supérieure de la chaudière, aux collecteurs d'eau, situés à la partie inférieure);
- les collecteurs de vapeur recueillant la vapeur et la dirigeant dans un surchauffeur avant qu'elle ne soit acheminée vers le circuit de distribution de vapeur.

Le démarrage du foyer est l'opération potentiellement la plus dangereuse. Un mélange gaz-air inflammable peut s'accumuler si la flamme d'un ou de plusieurs brûleurs vient à s'éteindre au moment de l'allumage. Des procédures précises de démarrage devraient être fixées pour chaque type d'unité, comprenant la purge avant l'allumage et l'application de procédures d'urgence en cas de raté d'allumage. Si l'alimentation en eau est insuffisante ou inexistante, il y aura surchauffe et rupture des tubes. Par contre, s'il y a trop d'eau, celle-ci sera entraînée dans le système de distribution de vapeur et pourra endommager les turbines. Les chaudières devraient donc être munies de systèmes de purge continue ou intermittente permettant d'extraire l'eau des collecteurs de vapeur et de limiter l'entartrage des aubes des turbines et des tubes du surchauffeur. On veillera à ne pas surchauffer le foyer durant le démarrage et l'arrêt des chaudières. Une source de combustible de substitution devrait être prévue au cas où l'alimentation en gaz combustible serait interrompue en raison de l'arrêt de la raffinerie ou d'une situation d'urgence.

Les combustibles

On peut alimenter les foyers avec divers combustibles: gaz de raffinerie, gaz naturel, fioul, charbon pulvérisé, etc. Les gaz rejetés par les unités de traitement de la raffinerie seront collectés et combinés avec du gaz naturel et des GPL dans un ballon régulateur du gaz combustible. Cela permet de stabiliser la pression, de fournir un combustible à contenu énergétique relativement stable et de séparer automatiquement les liquides en suspension dans les vapeurs; on évite aussi l'entraînement de «bouchons» de condensat dans le circuit de distribution.

Normalement, le fioul est un mélange constitué de pétrole brut de raffinerie, de résidus de distillation directe, de résidus de craquage et d'autres produits. Un système d'alimentation fournit le combustible aux foyers des unités de production et aux générateurs de vapeur à la température et à la pression voulues. Le fioul est amené à la température de pompage désirée, aspiré au travers d'un filtre primaire grossier et tempéré dans un réchauffeur à température contrôlée. Il passe ensuite au travers d'un filtre plus fin avant d'être envoyé au brûleur. Des séparateurs installés dans les unités de production permettent d'extraire les liquides du gaz combustible avant son entrée dans les brûleurs.

Des chaudières alimentées au monoxyde de carbone (CO) récupèrent parfois la chaleur produite par les unités de craquage catalytique en brûlant complètement le monoxyde de carbone présent dans les gaz de carneau. Dans d'autres procédés, les unités de récupération utilisent la chaleur des gaz de combustion pour produire de la vapeur.

La distribution de vapeur

Normalement, la vapeur est produite par un ensemble foyer-chaudière constituant une unité. Elle quitte la chaudière à la pression maximale nécessaire pour les unités de production ou pour le générateur d'électricité. La pression diminue ensuite lors de son passage dans les turbines qui entraînent les pompes et les compresseurs. Pour l'entraînement des turbines des groupes générateurs servant à produire de l'électricité, la vapeur doit être fournie sous une pression beaucoup plus élevée que celle utilisée à d'autres fins. Le système de distribution de vapeur comprend des vannes, des raccords, des joints et des tuyauteries capables de résister à la pression de la vapeur intérieure. La plus grande partie de la vapeur utilisée dans la raffinerie est transformée, par condensation dans les échangeurs de chaleur, en eau qui est recyclée pour alimenter les chaudières ou acheminée vers l'unité de traitement des eaux usées.

L'eau d'alimentation

Le système d'alimentation en eau constitue un élément important de l'unité de production de vapeur. La masse d'eau entrant dans le système de production de vapeur doit toujours être égale à la masse de vapeur qui en sort. L'eau servant à produire de la vapeur ne doit pas contenir de contaminants, tels que matières minérales et impuretés en solution, qui risqueraient d'endommager le système ou de compromettre son bon fonctionnement. Les matières en suspension, comme les limons, les eaux d'égout et les huiles, qui peuvent former des dépôts et des boues, seront retenues par coagulation ou filtration. Les gaz dissous, plus particulièrement le dioxyde de carbone et l'oxygène, qui peuvent causer la corrosion des chaudières, seront extraits par désaération et traitement. Les substances minérales, comme les sels métalliques, le calcium et les carbonates, qui provoquent l'entartrage, la corrosion et la formation de dépôts sur les aubes des turbines, seront enlevées par précipitation avec de la chaux ou du carbonate de sodium. Selon ses caractéristiques, l'eau brute alimentant les chaudières sera traitée par clarification, sédimentation, filtration, échange d'ions, désaération ou traitement interne. Il faut aussi traiter l'eau de refroidissement remise en recirculation pour en éliminer les hydrocarbures et autres contaminants.

Les réchauffeurs, les échangeurs de chaleur et les refroidisseurs

Les réchauffeurs et les échangeurs de chaleur préchauffent les produits qui entrent dans les tours de distillation et les installations de raffinage afin de les porter à la température de réaction. La plus grande partie de la chaleur fournie aux unités de production provient des réchauffeurs brûlant un combustible, que l'on trouve dans les unités de préchauffage du brut et du reformeur, les préchauffeurs des unités de cokéfaction et les rebouilleurs à grande colonne, chauffés au gaz de raffinerie ou au gaz naturel, au distillat ou aux huiles résiduelles. En général, les réchauffeurs sont conçus pour un procédé particulier; la plupart sont du type à cylindre vertical ou à caisson. En ce qui concerne les échangeurs de chaleur, ils utilisent comme source de chaleur de la vapeur ou des hydrocarbures chauds provenant d'autres sections du procédé.

Dans certains procédés, on prélève aussi de la chaleur par divers moyens (échangeurs à air et à eau, réfrigérants à ailettes, refroidisseurs à gaz et à liquide et condenseurs montés en tête de colonne). Le système de réfrigération mécanique de base par compression est utilisé pour desservir une ou plusieurs unités de production; il comprend un évaporateur, un compresseur, un condenseur, des systèmes de régulation, ainsi que des tuyauteries. On utilise couramment comme fluides frigorigènes de l'eau, un mélange d'alcool et d'eau ou diverses solutions à base de glycol.

Il convient de prévoir un tirage suffisant ou une purge à la vapeur pour réduire les risques d'explosion lors de l'allumage des foyers des réchauffeurs. Des procédures spécifiques de démarrage et d'urgence sont nécessaires pour chaque type d'unité. Tout contact des flammes avec les ailettes pourrait provoquer une rupture par surchauffe. Il existe aussi un risque d'incendie en cas de fuite dans un échangeur de chaleur ou un refroidisseur qui laisserait s'échapper un produit inflammable.

Il convient de s'assurer de l'absence de surpression dans les tubes du réchauffeur avant de démonter les bouchons du collecteur ou d'un raccord. Une soupape de sûreté devrait être montée sur la tuyauterie des échangeurs de chaleur, dans l'éventualité où elle serait bloquée alors qu'elle est encore pleine de liquide. Lors d'une perte de régulation, il peut y avoir des variations de température ou de pression de part et d'autre de l'échangeur de chaleur. S'il y a rupture des tubes de l'échangeur de chaleur et que la pression côté procédé est supérieure à la pression du fluide chaud, le produit pourrait pénétrer dans le réchauffeur, ce qui causerait des problèmes en aval. Si, par contre, la pression est inférieure, le fluide chaud pourrait entrer dans le procédé. S'il y a arrêt de la circulation dans les refroidisseurs à circuit liquide ou gazeux, la montée en température du produit pourrait affecter les opérations en aval, d'où la nécessité de prévoir un dispositif de détente.

Selon le combustible utilisé, le procédé mis en œuvre et la conception de l'installation, il existe des risques d'exposition au sulfure d'hydrogène, au monoxyde de carbone, aux hydrocarbures, aux boues de l'eau d'alimentation des chaudières et aux produits de traitement de l'eau. Il faut éviter tout contact de la peau avec l'eau de purge des chaudières qui peut contenir des composés phénoliques. Il faut compter aussi avec des risques d'exposition à la chaleur rayonnante, à la vapeur surchauffée et à des projections d'hydrocarbures brûlants.

Les dispositifs de limitation de la pression et les réseaux de torchage

Les mesures techniques prises pour réduire les concentrations de vapeurs inflammables comprennent la ventilation, la dilution et l'inertage. On pressurise les salles de commande à une pression supérieure à la pression atmosphérique afin de minimiser les risques d'entrée de vapeurs. Les dispositifs de limitation de la pression permettent d'évacuer les vapeurs et les liquides; ils se déclenchent automatiquement lorsque la pression atteint une valeur prédéterminée. Par contre, la purge désigne normalement le rejet intentionnel de matières, par exemple lors du démarrage des unités de traitement, de la purge des fours, de l'arrêt des installations et des situations d'urgence. La dépressuration des vapeurs consiste à soutirer rapidement les vapeurs contenues dans un récipient sous pression en cas d'urgence; pour ce faire, on utilise un disque de rupture calculé pour céder à une pression supérieure à la pression de la soupape de sûreté.

Les soupapes de sûreté

Les soupapes de sûreté servent à limiter les surpressions d'air, de vapeur, de gaz ou d'hydrocarbures à l'état de vapeurs ou de liquides; elles s'ouvrent proportionnellement à l'excédent de pression au-dessus de la pression normale de fonctionnement. Celles qui sont conçues principalement pour évacuer des volumes importants de vapeur s'ouvrent normalement d'un seul coup. Dans le cas d'une soupape de sûreté destinée à un liquide, le volume à évacuer est plus faible et la surpression requise pour soulever la soupape augmente au fur et à mesure que celle-ci s'ouvre, en raison de la résistance croissante opposée par un ressort. Les soupapes de sûreté pilotées, dont le débit peut atteindre six fois celui des soupapes de sûreté ordinaires, sont utilisées lorsqu'on exige un degré d'étanchéité élevé. Après évacuation, les liquides non volatils sont normalement envoyés par pompage dans un système de séparation huile/eau puis dans un système de récupération, tandis que les liquides volatils sont acheminés vers des unités fonctionnant à une pression plus faible.

Les torchères

En général, un système fermé de limitation de la pression et de torchage comprend des soupapes de sûreté, des tuyauteries provenant des unités de production pour le transport des produits à rejeter, des ballons pour la séparation des vapeurs et des liquides, des garnitures ou des dispositifs de purge de gaz pour empêcher les retours de flamme et des torchères pour le brûlage des vapeurs qu'il est interdit de rejeter directement dans l'atmosphère. On injecte parfois de la vapeur dans les torchères pour réduire les émissions de fumées visibles.

Les liquides ne devraient pas être rejetés dans un système d'élimination des vapeurs. Les ballons séparateurs et les torchères devraient avoir une capacité suffisante pour absorber les produits évacués lors des purges d'urgence; ces ballons devraient être munis d'une soupape de sûreté destinée à les protéger en cas de surpression. Par ailleurs, on devrait prévoir des soupapes de sûreté lorsqu'il y a risque de surpression dans les installations de raffinage, notamment:

- s'il y a perte d'eau de refroidissement, ce qui peut causer une chute de pression plus forte dans les condenseurs et, partant, une augmentation de pression dans l'unité de production;
- s'il y a vaporisation rapide et augmentation de la pression à la suite de l'injection d'un liquide à faible point d'ébullition (y compris de l'eau) dans une partie de l'installation fonctionnant à des températures plus élevées;
- s'il y a expansion de vapeurs, entraînant une surpression due à de la vapeur de procédé surchauffée, du fait d'un défaut de fonctionnement des réchauffeurs ou d'un incendie;
- s'il y a défaillance d'un système de régulation automatique, fermeture d'un conduit de sortie, panne d'un échangeur de chaleur, etc.;
- s'il y a explosion interne, réaction chimique, dilatation thermique, accumulation de gaz, etc.;
- s'il y a perte de reflux, ce qui entraîne une surpression dans les tours de distillation.

Etant donné que la quantité de reflux influe sur le volume des vapeurs qui quittent la tour de distillation, une diminution de volume entraînera une chute de la pression dans les condenseurs et une augmentation de la pression dans les tours de distillation.

La maintenance joue un rôle primordial, car les soupapes doivent fonctionner parfaitement. Voici quelques-uns des problèmes couramment observés:

- les soupapes ne s'ouvrent pas à la pression fixée, car elles peuvent être bouchées à l'entrée ou à la sortie ou être corrodées, auquel cas le porte-disque et le guide ne peuvent fonctionner correctement;
- les soupapes ne se referment pas complètement après leur ouverture, en raison de la présence de résidus, de dépôts ou de corrosion sur leur siège ou leurs pièces mobiles, ou encore de particules solides dans la veine gazeuse qui entaillent le disque de la soupape;
- le disque des soupapes bute sur leur siège ou s'ouvre trop tôt, la pression dans l'installation étant trop proche de la pression fixée pour leur ouverture.

L'alimentation en eau et en électricité

Eau. Selon leur emplacement et les ressources disponibles sur place, les raffineries peuvent soit s'approvisionner en eau potable et en eau destinée à la marche des installations à partir du réseau public de distribution d'eau, soit pomper et traiter leur propre eau potable. L'eau peut faire l'objet de divers traitements: dessalage, filtration, chloration et analyse.

Eaux usées . S'il n'existe pas d'installations municipales ou privées pour le traitement des eaux usées, les raffineries pourront être amenées à organiser elles-mêmes la collecte, le traitement et le rejet de leurs déchets sanitaires.

Electricité . Les raffineries s'approvisionnent en électricité auprès de sources extérieures ou produisent leur propre électricité avec des génératrices entraînées par des turbines à vapeur ou des moteurs à gaz. Leurs installations sont classées en diverses zones à risque selon le type de protection nécessaire pour éviter l'inflammation de vapeurs par une étincelle ou pour contenir une explosion à l'intérieur d'un appareil électrique. Les sous-stations sont situées normalement hors des zones classées, à l'écart des sources de vapeurs d'hydrocarbures inflammables ou de l'eau pulvérisée sortant des tours de refroidissement; elles alimentent en électricité les postes de distribution situés dans le périmètre des unités de production. Ces postes peuvent se trouver dans des zones classées pour autant qu'ils satisfassent aux prescriptions en matière de sécurité électrique.

Les installations électriques devraient faire l'objet des mesures de protection habituelles: semelles de fondation sèches, mises en garde «haute tension», dispositifs de protection contre les risques d'électrocution, etc. Le personnel devrait être familiarisé avec les méthodes de travail propres aux installations électriques dans les raffineries. Des procédures de consignation/étiquetage appropriées devraient prévenir toute mise sous tension intempestive pendant l'exécution de travaux sur des installations haute tension. Il convient également de tenir compte des risques pouvant survenir lors de travaux effectués à proximité de transformateurs ou de disjoncteurs contenant un liquide diélectrique exigeant des précautions spéciales. Ces sujets sont abordés plus en détail ailleurs dans l'*Encyclopédie*.

Les compresseurs et les turbines

Les compresseurs d'air et les compresseurs de gaz

Dans les raffineries, des systèmes de ventilation par extraction et d'alimentation en air sont mis en place pour capter ou diluer les gaz, fumées, poussières et vapeurs susceptibles de contaminer les aires de travail ou l'atmosphère extérieure. Les contaminants ainsi capturés sont soit récupérés, si la chose est faisable, soit rejetés après épuration ou incinération. Les systèmes d'alimentation en air comprennent des compresseurs, des refroidisseurs, des réservoirs d'air, des dispositifs de séchage de l'air, des systèmes de régulation et des canalisations de distribution. On utilise aussi des soufflantes pour fournir l'air nécessaire à certaines opérations. De l'air comprimé sert à alimenter les outils pneumatiques, les unités de régénération des catalyseurs et les réchauffeurs employés lors des traitements ou pour assurer le décokage vapeur-air, l'oxydation des eaux acides, l'adoucissement de l'essence, le soufflage du bitume et diverses utilisations. D'autres sources d'air comprimé alimentent les appareils et les systèmes de régulation pneumatiques, les moteurs à air comprimé et les dispositifs de purge. Des sources de gaz, de l'azote par exemple, servent à l'inertage des enceintes et à d'autres fins.

Les compresseurs d'air devraient être situés de façon à ne pas aspirer des vapeurs inflammables ou des gaz corrosifs. Il existe un risque d'incendie en cas de fuite sur un compresseur de gaz. Des ballons tampons sont nécessaires pour retenir les liquides pouvant être entraînés dans les compresseurs de gaz. Il faut prévoir des filtres si les gaz sont contaminés par des matières solides. Toute panne des systèmes de régulation automatique des compresseurs aura de graves répercussions sur la marche des installations de production. Des soupapes de sûreté seront prévues si la pression maximale risque de dépasser la pression nominale du compresseur ou de l'installation. Il faut aussi installer des protections pour les pièces mobiles des compresseurs. Ceux-ci devraient être logés dans des bâtiments adéquats équipés d'une ventilation efficace.

Lorsque de l'air produit dans la raffinerie est utilisé comme source d'appoint pour alimenter des instruments, le raccordement doit se faire en amont du système de séchage de l'air d'alimentation des instruments pour éviter la contamination de ceux-ci par de l'air humide. D'autres sources peuvent être nécessaires pour l'alimentation des instruments, par exemple de l'azote, en cas de panne d'électricité ou de défaillance de compresseur. Il faut éviter que des gaz ou de l'air produits dans l'usine ne soient employés pour pressuriser les systèmes d'eau potable ou pour la respiration.

Les turbines

Les turbines, qui sont normalement des turbines à gaz ou à vapeur, servent à entraîner les pompes, les compresseurs, les soufflantes et d'autres équipements de production. La vapeur est admise dans la turbine à une température et à une pression élevées, se détend et entraîne les aubes de la roue mobile après avoir traversé un distributeur à aubages fixes.

Les turbines à vapeur servant à l'évacuation sous vide doivent être munies, du côté échappement, d'une soupape de sûreté destinée à protéger la machine et à retenir la vapeur en cas de perte de vide. Ces turbines doivent être dotées de dispositifs de sécurité lorsque la pression maximale de service risque de dépasser la pression nominale. L'installation de régulateurs et de limiteurs de vitesse est recommandée.

Les pompes, les tuyauteries et les vannes

On utilise des pompes centrifuges ou des pompes à piston pour faire circuler les hydrocarbures, l'eau de procédé, l'eau incendie et les eaux usées à l'intérieur de la raffinerie. Ces pompes sont entraînées par des moteurs électriques, des turbines à vapeur ou des moteurs à combustion interne.

Les tuyauteries assurent la distribution des hydrocarbures, de la vapeur, de l'eau et d'autres produits. Leurs dimensions et le matériau dont elles sont constituées dépendent du type de service, de la pression, de la température et de la nature des produits. Elles comportent des événements, des raccords de purge et des robinets de prélèvement et peuvent être obturées par des brides. On utilise différents types de vannes, manuelles ou automatiques: robinets-vannes, vannes tout ou rien, vannes de dérivation, vannes sphériques, vannes à tournant, vannes d'isolement, vannes de purge, clapets de retenue, etc. selon le but recherché.

Un moyen sûr devrait permettre d'accéder aux vannes et aux instruments. Des vannes télécommandées, des vannes coupe-feu et des vannes d'isolement peuvent être utilisées pour limiter la perte de produits dans la colonne d'aspiration des pompes en cas de fuite ou d'incendie. Les événements et les raccords de purge peuvent être munis de doubles vannes de sectionnement ou d'une vanne de sectionnement et d'un bouchon ou d'une bride pleine, pour prévenir les rejets. Il peut être nécessaire, selon la nature du produit et celle des interventions requises, d'éviter tout reflux dans la colonne de refoulement. Il faut également tenir compte de la dilatation et des déformations des tuyauteries sous l'effet des variations de température auxquelles elles sont soumises afin d'éviter qu'il y ait rupture. Les pompes fonctionnant sous débit faible ou nul peuvent surchauffer et se fissurer. La pression et la température de service peuvent être affectées en cas de défaillance du système de régulation automatique des pompes. Enfin, un limiteur de pression devrait être monté sur la colonne de refoulement pour parer au risque de surpression.

Les réservoirs de stockage

Des réservoirs de stockage à pression atmosphérique et des réservoirs de stockage sous pression sont destinés au stockage du pétrole brut, des hydrocarbures intermédiaires et des produits finis, tant liquides que gazeux. D'autres réservoirs peuvent contenir de l'air, de l'eau, des acides, de l'hydrogène, des additifs et divers produits chimiques. Le choix du type de réservoirs, leurs dimensions, leur mode de construction et leur emplacement dépendent de leur destination et de la nature, de la pression de vapeur, du point d'éclair et du point d'écoulement des produits stockés. On trouve divers types de réservoirs dans les raffineries, les plus simples étant les réservoirs cylindriques à toit fixe servant au stockage de liquides combustibles (non volatils) comme le carburant diesel, le fioul et les huiles lubrifiantes. Les réservoirs à toit flottant sont destinés au stockage des liquides inflammables volatils, comme l'essence et le pétrole brut; les vapeurs qui se forment au-dessus de la surface du liquide sont comprimées et leur concentration permet d'éviter qu'elles ne s'enflamment.

Il existe des risques d'incendie lorsque les réservoirs de stockage contiennent une quantité excessive d'hydrocarbures ou présentent des fuites par lesquelles des liquides et des vapeurs peuvent s'échapper et atteindre des sources d'inflammation. Il faut donc prévoir des jaugeages manuels pour éviter un surremplissage ou installer des systèmes automatiques d'évacuation du trop-plein et d'alarme. Les réservoirs peuvent être équipés de systèmes de protection incendie mousse-eau fixes ou semi-fixes. On peut aussi les doter de vannes télécommandées, de vannes d'isolement et de clapets coupe-feu permettant de les vider ou de les isoler en cas d'incendie. Des mesures visant l'aération, le nettoyage et l'entrée dans des espaces confinés seront appliquées lors des travaux réalisés à l'intérieur des réservoirs, et des régimes d'autorisation instaurés pour les travaux à proximité de sources d'inflammation éventuelles.

La manutention, l'expédition et le transport des produits

La distribution et le chargement d'hydrocarbures gazeux ou liquides dans des pipelines, des wagons-citernes, des camions-citernes, des bateaux ou des barges en vue de les transporter vers des terminaux pour les acheminer jusqu'aux consommateurs constitue la dernière opération réalisée en raffinerie. Les caractéristiques des produits, les besoins en matière de distribution, les exigences relatives à la prévention des incendies ainsi que les critères de protection de l'environnement et d'exploitation sont des aspects importants dans la conception des quais maritimes, des rampes de chargement et des claviatures. L'expéditeur et le destinataire doivent convenir des modes opératoires et s'y conformer; ils resteront en communication durant le transfert des produits. Les camions-citernes et les wagons-citernes peuvent être chargés par le haut ou par le bas. Le chargement et le déchargement des gaz de pétrole liquéfiés (GPL) exigent des mesures spéciales qui s'appliquent en plus de celles prévues pour les hydrocarbures liquides. Il convient en cas de nécessité d'installer un système de récupération des vapeurs sur les rampes de chargement et sur les quais maritimes.

Le port d'un équipement de protection individuelle pourra s'imposer lors des opérations de chargement et de déchargement, lors du nettoyage des surfaces contaminées à la suite d'un déversement ou d'une fuite, ou encore lors des opérations de jaugeage, d'inspection ou de prélèvement ou de l'exécution de travaux d'entretien dans les installations de chargement ou dans les systèmes de récupération des vapeurs. Dans des situations d'urgence, par exemple le débordement d'un compartiment d'un camion-citerne ou d'un wagon-citerne, il faut interrompre le pompage ou détourner le produit vers un autre récepteur.

Les raffineries mettent en œuvre de nombreux produits chimiques dangereux toxiques en quantités très variables, allant des petites quantités de réactifs utilisés dans les laboratoires jusqu'aux volumes d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique utilisés lors des traitements alcalins. Ces produits doivent être réceptionnés, stockés et manipulés de façon appropriée. Leurs fabricants fournissent en général des renseignements que les raffineries peuvent utiliser pour élaborer des procédures de sécurité, des mesures techniques, des règles en matière de protection individuelle et des mesures d'intervention en cas d'urgence.

La nature des risques dans les installations de chargement et de déchargement dépend des produits en cause, ainsi que de ceux qui ont été transportés précédemment dans le wagon-citerne, le camion-citerne ou le bateau. Une interconnexion permet d'égaliser les charges électriques entre la rampe de chargement et le véhicule récepteur, tandis qu'une mise à la terre neutralise les courants vagabonds. On utilise des brides isolantes sur les raccords des canalisations des quais pour éviter l'accumulation et les décharges d'électricité statique. Les rampes de chargement et les canalisations des systèmes de récupération des vapeurs sont munies de pare-flammes pour prévenir les retours de flamme. Des mesures de sécurité spéciales devraient être prises lorsqu'un chargement alterné est autorisé.

Les bras d'alimentation des rampes de chargement devraient être munis de systèmes de fermeture automatiques ou manuels en cas de fuite ou de débordement. Des garde-corps seront installés pour prévenir les chutes. Des systèmes d'évacuation et de récupération pourront être mis en place aux rampes de chargement par le haut, pour l'évacuation des eaux de pluie et pour reprendre les produits répandus à la suite d'un débordement ou d'une fuite. Dans les installations de chargement des GPL, des précautions devraient être prises pour éviter les débords et les surpressions dans les wagons-citernes et les camions-citernes.

Les activités et les installations auxiliaires dans les raffineries

Selon l'emplacement de la raffinerie et les ressources dont elle dispose, on trouvera sur place un certain nombre d'installations et d'activités qui posent chacune leurs propres problèmes en matière de sécurité et de santé.

Les activités administratives

Selon la politique de la compagnie de raffinage et les services publics à disposition, toute une série d'activités administratives diverses sont nécessaires pour assurer une exploitation sans heurt. Le service chargé de gérer les mouvements du pétrole avant, pendant et après le raffinage est propre à chaque raffinerie. On peut ventiler les fonctions administratives comme suit. La marche des unités de production incombe au service d'exploitation alors que les dispositions prises pour assurer un approvisionnement continu en pétrole brut relèvent d'un autre service. On trouve également les services médicaux (d'urgence ou permanents), un service de restauration pour le personnel, les services d'ingénierie, un service de conciergerie, un service de maintenance ainsi que les services courants d'administration et de gestion présents dans la plupart des industries (comptabilité, achats, relations humaines, etc.). Un service assure la formation des agents de maîtrise et des travailleurs et couvre aussi bien la formation de base que le recyclage et la formation palliative. Il se charge aussi de l'orientation et de la formation du personnel et des sous-traitants dans le domaine des interventions d'urgence et des procédures de sécurité.

La maintenance

Pour assurer un bon déroulement de la production, il importe d'élaborer et d'appliquer des programmes de maintenance régulière et d'entretien préventif. La *révision* des installations peut comporter la mise hors service de l'ensemble d'une raffinerie ou d'unités entières en vue de procéder en une seule fois à la remise en état ou au remplacement de la totalité de l'équipement. Les activités visant à assurer l'intégrité mécanique —

telles que l'inspection, la réparation, l'essai et la certification des vannes et des dispositifs de sécurité — qui font partie du programme de gestion de la sécurité des opérations sont essentielles pour une exploitation continue sans heurt, tout comme les travaux de maintenance effectués dans le cadre du programme de «gestion du changement» de la raffinerie. Les systèmes d'autorisations de travail permettent de contrôler les opérations qui comportent des risques particuliers (isolement et consignation d'installations, entrée dans des espaces confinés, etc.). Les services de maintenance d'une raffinerie ont notamment pour tâches:

- d'effectuer des travaux délicats et de précision pour vérifier, entretenir et étalonner les dispositifs de régulation, les instruments, les ordinateurs, etc.;
- d'effectuer des travaux de soudage;
- de réparer et de remettre en état les équipements;
- d'entretenir les véhicules;
- d'effectuer des travaux de menuiserie, etc.

La sécurité et la protection de la santé lors des opérations de maintenance et lors des interventions font appel entre autres aux techniques ci-après.

L'isolement

Pour procéder à la maintenance et à la réparation en toute sécurité des installations de production, il faut souvent isoler des bacs, des réservoirs et des circuits de tuyauteries afin d'éviter que des liquides ou des vapeurs inflammables ne pénètrent dans une zone où des travaux sont effectués sur des pièces portées à haute température. Normalement, on procède à l'isolement en déconnectant et en obturant toutes les tuyauteries entrant ou sortant d'un réservoir, en obturant par une bride pleine ou en fermant une tuyauterie près d'un réservoir, en fermant un système de doubles vannes d'isolement montées sur la tuyauterie et encore en ouvrant la vanne de purge située entre les deux vannes une fois que celles-ci ont été fermées.

La consignation et la déconsignation

Les programmes de consignation et de déconsignation sont destinés à empêcher la mise en marche intempestive d'une installation (électrique, mécanique, hydraulique ou pneumatique) durant des travaux de maintenance ou de réparation. Dans le cas d'une installation électrique, on évitera une remise sous tension en consignation le disjoncteur ou l'interrupteur principal et en les condamnant, puis en procédant à un essai pour vérifier que la mise hors tension est effective. S'il s'agit d'un équipement mécanique, hydraulique ou pneumatique, il conviendrait, avant le début des travaux, de couper et de consigner la source d'énergie. Les vannes qui commandent l'isolement de tuyauteries faisant l'objet de travaux et qui ont été isolées devraient aussi être bloquées ou consignées pour éviter leur ouverture sans autorisation.

L'inspection métallurgique

L'inspection métallurgique a pour objet de vérifier la résistance et l'intégrité des tuyauteries, des réservoirs, des bacs et des réacteurs qui sont susceptibles d'être attaqués par des substances corrosives produites ou mises en œuvre lors du traitement du pétrole brut. On a recours à des méthodes de contrôle non destructif pour déceler les zones de corrosion ou d'usure avant qu'elles ne puissent atteindre un stade dangereux. Des précautions devraient être prises pour éviter l'exposition excessive des travailleurs qui manipulent ou qui peuvent être exposés à des rayonnements ionisants, des colorants ou des produits chimiques dangereux.

Les entrepôts

Les pièces, le matériel, les produits et l'équipement nécessaires à l'exploitation de la raffinerie sont stockés dans des entrepôts où l'on peut aussi trouver les vêtements et l'équipement de protection individuelle requis (casques, gants, tabliers, lunettes de protection, écrans faciaux, appareils de protection respiratoire, bottes de sécurité, bottes imperméables, vêtements résistant aux flammes, vêtements résistant aux acides, etc.). L'entreposage correct et séparé des liquides inflammables et combustibles et des produits chimiques dangereux est indispensable pour éviter les déversements, les incendies et la mise en contact de produits incompatibles.

Les laboratoires

Les laboratoires ont pour tâche de déterminer les caractéristiques physiques et chimiques des charges de pétrole brut et de contrôler la qualité des produits finis. Le personnel de laboratoire devrait avoir reçu la formation nécessaire pour reconnaître les dangers que comportent la manipulation et le mélange de produits chimiques toxiques et de liquides inflammables et pour assurer sa protection et celle des autres.

La sécurité, l'hygiène et la protection de l'environnement

Les autres activités de soutien dans les raffineries portent sur la sécurité, la prévention des incendies et la lutte contre le feu, la protection de l'environnement et l'hygiène industrielle. Elles peuvent être menées de manière séparée ou faire partie intégrante des tâches relevant des services d'exploitation. La sécurité, la préparation aux situations d'urgence et les mesures d'intervention d'urgence, la prévention des incendies et la lutte contre le feu font souvent partie de la même fonction. Les programmes de gestion de la sécurité d'exploitation sont rattachés à la fonction sécurité et sont mis en œuvre par le personnel chargé de l'examen des plans, du contrôle de l'avancement des travaux de construction et des vérifications qui précèdent la mise en service des installations. Ce personnel participe souvent à l'examen des qualifications des entreprises chargées de l'exécution des travaux, contrôle la qualité et examine les incidents impliquant des employés ou des entreprises. Il peut aussi assurer la surveillance des travaux soumis à autorisation, comme l'entrée dans des espaces confinés, les travaux à proximité de pièces portées à haute température et la vérification de la disponibilité et du bon état des extincteurs portatifs, des installations de décontamination, des douches d'urgence, des fontaines d'irrigation oculaire, des dispositifs fixes de détection et d'alarmes ainsi que des appareils respiratoires autonomes placés en des points stratégiques.

Programmes de sécurité . La fonction sécurité de la raffinerie comprend l'élaboration et la gestion de divers programmes de prévention des accidents et des incidents. Elle comprend, sans que la liste en soit nominative, les éléments ci-après:

- l'examen de la conception des installations sous l'angle de la sécurité et les contrôles précédant la mise en service;
- l'examen et la déclaration des accidents, incidents dangereux et quasi-accidents;
- l'élaboration de plans d'intervention en cas d'urgence;
- la mise au point des programmes de sécurité visant les entreprises extérieures;

- la définition de méthodes de travail axées sur la sécurité;
- l'élaboration de procédures de consignation et d'étiquetage;
- les précautions en cas d'entrée dans des espaces confinés ou des atmosphères inertes;
- la sécurité des échafaudages;
- la sécurité électrique (mise à la terre des installations, protection contre les courants de défaut, etc.);
- la protection des machines;
- la mise en place de panneaux de sécurité et de mises en garde;
- la délivrance d'autorisations de travail pour les travaux présentant des risques particuliers.

Services du feu . Les sapeurs-pompiers et le personnel des équipes d'intervention d'urgence des raffineries peuvent être des membres à plein temps des services du feu, lesquels peuvent également faire appel à des employés de la raffinerie qui auront reçu une formation spéciale et qui, en plus de leurs activités régulières, auront été désignés pour intervenir en cas d'incendie. En dehors de la lutte contre le feu, ces services interviennent en général lors d'incidents survenant dans la raffinerie, comme les émissions d'acides ou de gaz, le sauvetage de personnes en situation de danger dans des réservoirs, les débordements, etc. Ils peuvent être chargés en outre de l'inspection et de la vérification des systèmes de détection et d'alarme ainsi que de l'équipement fixe ou portable de lutte contre le feu (véhicules de sapeurs-pompiers, pompes à incendie, réseaux d'eau, bornes d'incendie, tuyaux, lances, etc.).

La lutte contre le feu dans les raffineries se distingue par la particularité qu'il est souvent préférable de laisser brûler certains feux plutôt que de chercher à les éteindre. Chaque type d'hydrocarbure (liquide, gaz ou vapeur) présente des caractéristiques spécifiques de combustion qui doivent être parfaitement connues si l'on veut pouvoir mettre en œuvre les mesures d'extinction les plus efficaces possibles. Ainsi, l'extinction d'un feu de vapeurs d'hydrocarbures, si l'on n'a pas au préalable mis fin à l'émission de ces vapeurs, ne ferait que prolonger l'existence d'un nuage de vapeurs capables de s'enflammer à nouveau et d'exploser. Les feux dans les réservoirs contenant du pétrole brut ou des résidus lourds doivent être combattus par des techniques spéciales afin de prévenir une explosion ou un débordement par bouillonnement.

Souvent, pour éteindre un feu d'hydrocarbures, on interrompt l'arrivée du produit et on laisse le feu brûler tout en arrosant les installations avoisinantes avec de l'eau pour les refroidir. De nombreux systèmes fixes de protection contre l'incendie sont conçus dans ce but précis. Pour lutter efficacement contre le feu dans des unités de fabrication sous pression, un examen approfondi de la situation et une formation spéciale sont nécessaires, surtout en présence de catalyseurs tels que l'acide fluorhydrique. On peut utiliser des agents extincteurs spéciaux, comme de la poudre sèche et des solutions mousse-eau, pour éteindre les feux d'hydrocarbures en limitant les émissions de vapeurs.

Mesures d'urgence . Les raffineries doivent élaborer et mettre en application des plans d'intervention d'urgence pour faire face à des situations telles qu'une explosion, un incendie, un rejet de produits dangereux ou une opération de sauvetage. Les plans d'urgence devraient prévoir le recours à une assistance extérieure (autorités ou autres entreprises ou entreprises du même secteur) ainsi que la disponibilité de fournitures et d'équipements spéciaux (mousses extinctrices, matériel de confinement des déversements, matériaux absorbants, etc.).

L'analyse des gaz et des vapeurs

On procède régulièrement, dans les raffineries, au contrôle, au prélèvement et à l'analyse des gaz, des particules en suspension et des vapeurs à des fins de sécurité. Les analyses qui sont effectuées à l'aide de divers instruments et techniques ont pour objet de mesurer la teneur de l'atmosphère ambiante en oxygène, en vapeurs et en gaz d'hydrocarbures, et de déterminer les niveaux d'exposition du personnel à des matières dangereuses. Des résultats fiables et précis exigent des instruments correctement étalonnés et réglés au préalable par des personnes qualifiées. Selon la nature des opérations et des risques rencontrés, les analyses, prélèvements et contrôles peuvent être exécutés soit avant le début des travaux, soit à des intervalles spécifiés au cours de leur réalisation, soit encore de façon continue pendant les opérations.

Lors des prélèvements et des analyses d'atmosphères inflammables, inertes ou toxiques dans une raffinerie, il faudrait le cas échéant envisager le port d'un équipement de protection individuelle, y compris d'un appareil de protection respiratoire approprié. Il convient de noter que les appareils à cartouche filtrante ne sont pas adaptés aux atmosphères pauvres en oxygène. Les exigences en matière d'analyse devraient être fonction du degré de risque existant en cas de défaillance de l'instrument.

Les analyses destinées à déterminer la concentration des substances ci-après peuvent être réalisées avec des instruments portatifs ou fixes:

Oxygène . Le fonctionnement des appareils de mesure des gaz combustibles est basé sur la combustion d'une infime quantité de l'atmosphère analysée. Pour une mesure précise de la teneur en gaz combustibles, l'atmosphère analysée doit contenir au moins 10% et au plus 25% d'oxygène. La teneur en oxygène de l'atmosphère est déterminée à l'aide d'un oxygénomètre avant que l'on ne procède à la mesure des gaz combustibles ou en même temps. La connaissance de la teneur en oxygène est indispensable lorsqu'on travaille dans des espaces confinés ou clos. En effet, un taux normal d'environ 21% d'oxygène est nécessaire pour qu'on puisse se dispenser d'une protection respiratoire (à condition que l'atmosphère soit exempte de substances toxiques). Les oxygénomètres servent aussi à mesurer la teneur en oxygène dans les atmosphères inertes, afin de s'assurer que cette teneur est suffisamment basse pour exclure toute combustion lors de travaux à proximité de pièces portées à haute température, par exemple.

Gaz et vapeurs d'hydrocarbures . Les pièces portées à haute température peuvent constituer une source d'inflammation en présence de vapeurs ou de gaz inflammables. C'est notamment le cas lors des travaux de soudage, de découpage, de meulage, de sablage et de l'utilisation d'un moteur à combustion interne. Avant d'entreprendre de tels travaux, on contrôlera au moyen de détecteurs de gaz combustibles que la concentration des vapeurs d'hydrocarbures dans l'atmosphère ne présente pas de danger. En effet, les gaz et les vapeurs d'hydrocarbures ne peuvent s'enflammer et brûler dans l'air que s'ils sont présents dans certaines proportions bien déterminées. Si la concentration est insuffisante, on dit que le mélange est trop pauvre pour pouvoir brûler; en revanche, si elle est trop élevée (trop peu d'oxygène), le mélange est dit trop riche. Les concentrations limites sont appelées «limites inférieure et supérieure d'inflammabilité» et sont exprimées en pourcentages (volumétriques) de vapeurs dans l'air. Chaque hydrocarbure ou mélange d'hydrocarbures a des limites d'inflammabilité différentes, situées en général entre 1 et 10%. Ainsi, les vapeurs d'essence ont des limites inférieure et supérieure qui se situent à 1,4% et 7,6%, respectivement.

Atmosphères toxiques . On utilise des instruments spéciaux pour mesurer les concentrations de gaz, de vapeurs et de matières particulaires dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail et en déduire le type et le niveau de protection nécessaires (ventilation avec renouvellement complet de l'atmosphère, port d'un appareil de protection respiratoire et d'un équipement de protection individuelle, etc.). Les substances dangereuses auxquelles on peut être exposé dans les raffineries comprennent l'amiante, le benzène, le sulfure d'hydrogène, le chlore, le dioxyde de carbone, l'acide sulfurique, l'acide fluorhydrique, les amines et les phénols.

Les programmes de sécurité et de santé

Les activités d'hygiène industrielle dans les raffineries sont toutes fondées sur un ensemble de mesures administratives et techniques qui visent la prévention des expositions aux substances toxiques, la sécurité et l'hygiène en laboratoire, l'ergonomie et la surveillance médicale.

Les services officiels et l'industrie établissent des limites d'exposition à divers produits toxiques. Le rôle de l'hygiéniste industriel est d'assurer des contrôles réguliers afin de s'assurer que le personnel n'est pas exposé à des concentrations dépassant les valeurs admissibles. Il peut mettre au point ou préconiser des mesures de prévention technique, des méthodes de travail sûres, le remplacement des substances toxiques par des substances moins toxiques ou inoffensives, le port d'équipements de protection individuelle ou de vêtements protecteurs et toutes autres mesures utiles pour réduire les risques le plus possible.

Programmes médicaux . En général, les raffineries procèdent à des examens médicaux préalables à l'embauche, puis périodiquement par la suite, pour déterminer si l'employé peut accomplir et continuer d'accomplir la tâche qui lui est confiée et pour s'assurer que les conditions de travail et d'exposition ne mettront pas en danger sa sécurité ou sa santé.

Risques inhérents aux produits mis en œuvre . La lutte contre les risques associés aux produits chimiques auxquels on peut être exposé au cours du travail implique une connaissance suffisante des risques en question, des précautions qu'ils appellent et des mesures à prendre en cas d'ingestion, d'inhalation ou de contact cutané accidentels. Cela présuppose des études toxicologiques sérieuses sur le pétrole brut et les divers produits entrant ou se trouvant dans les circuits de raffinage, les produits finis et les nouveaux produits que l'on envisage de mettre en œuvre. Les données recueillies dans le cadre de ces études permettent de proposer des limites admissibles d'exposition ou les teneurs maximales de substances dangereuses dans les produits. Elles sont normalement diffusées sous forme de fiches de données de sécurité (FDS) ou de notices analogues et sont portées à la connaissance du personnel intéressé.

La protection de l'environnement

La protection de l'environnement est une considération importante dans le raffinage du pétrole si l'on tient compte à la fois de l'obligation de respecter la réglementation en vigueur et de la nécessité d'éviter le gaspillage des ressources en raison de l'escalade des prix du brut et des coûts de production. Les raffineries peuvent émettre dans l'atmosphère ou rejeter dans l'eau de nombreux produits qui peuvent être dangereux pour l'environnement. Certains sont des polluants présents dans le pétrole brut, alors que d'autres sont le résultat des opérations de raffinage. Parmi les produits rejetés dans l'air figurent le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote et le monoxyde de carbone (voir [tableau 78.2](#)). Les eaux usées contiennent généralement des hydrocarbures, des matières dissoutes, des solides en suspension, des phénols, de l'ammoniac, des sulfures, des acides, des alcalis et d'autres polluants. Il existe aussi des risques de déversement accidentel ou de fuite d'une grande diversité de produits chimiques inflammables ou toxiques.

Toute une série de mesures peuvent être prises pour contrôler les émissions de liquides et de vapeurs et réduire ainsi les coûts d'exploitation:

- *Economies d'énergie*. Les mesures à prendre dans ce domaine comprennent la limitation des fuites de vapeur et la récupération des condensats afin d'économiser l'énergie et d'accroître le rendement des installations de production d'énergie.
- *Pollution de l'eau* . La lutte contre la pollution de l'eau comprend le traitement des eaux usées dans des séparateurs API et des installations spéciales, la collecte et le traitement des eaux de ruissellement, ainsi que la prévention des fuites et la rétention des débords.
- *Pollution atmosphérique* . Les raffineries étant exploitées en continu, la détection des fuites, en particulier au droit des vannes et des raccords, revêt une importance primordiale. Les mesures antipollution comprennent la réduction des émissions de vapeurs d'hydrocarbures et de leurs rejets dans l'atmosphère, le contrôle de l'étanchéité des vannes et des raccords, le confinement des vapeurs, le contrôle de l'anneau d'étanchéité des réservoirs à toit flottant, ainsi que la récupération des vapeurs aux installations de chargement et de déchargement et lors de la purge des bacs et des réservoirs.
- *Pollution des sols*. L'utilisation de cuvettes de rétention et d'évacuation des polluants vers des zones de confinement spécifiques protégées devrait permettre de prévenir la pollution des sols et la contamination des eaux souterraines lors des déversements de pétrole. Pour éviter la contamination en cas de collecte de polluants dans les cuvettes de rétention, on peut adopter des mesures additionnelles telles qu'un doublage en plastique imperméable ou en argile.
- *Intervention en cas de déversement* . Les raffineries devraient élaborer et mettre en œuvre des mesures destinées à faire face aux déversements de pétrole brut, de produits chimiques et de produits finis, tant sur le sol que dans l'eau. Ces mesures peuvent comprendre le recours, en cas d'urgence, à des équipes de travailleurs ayant reçu une formation spéciale, à des organismes extérieurs ou à des sous-traitants. Le plan d'intervention devrait préciser le type, les quantités nécessaires et les conditions de disponibilité, sur le site ou ailleurs, des fournitures et de l'équipement indispensables.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996: *OSHA Instruction TED 1.15 CH-1* (Washington, DC, US Department of Labor).

RÉFÉRENCES COMPLÉMENTAIRES

American Petroleum Institute, 1971: *Chemistry and Petroleum for Classroom Use in Chemistry Courses* (Washington, DC).

—. 1973: *Industrial Hygiene Monitoring Manual for Petroleum Refineries and Selected Petrochemical Operations*, Manual 2700-1/79-1M (Washington, DC).

—. 1980: *Facts about Oil*, Manual 4200-10/80-25m (Washington, DC).

—. 1990: *Inspection of Piping, Tubing, Valves and Fittings*, RP 574 (Washington, DC).

—. 1990: *Management of Process Hazard*, RP 750 (Washington, DC).

—. 1991: *Inspection of Fired Boilers and Heaters*, RP 573 (Washington, DC).

—. 1992: *Inspection of Pressure Vessels*, RP 572 (Washington, DC).

—. 1992: *Inspection of Pressure Relieving Devices*, RP 576 (Washington, DC).

—. 1994: *Fire Protection in Refineries*, RP 2001(Washington, DC).

Armistead, G.J., 1950: *Safety in Petroleum Refining and Related Industries* (New York, John G. Simmons & Co., Inc).

Bureau international du Travail (BIT), 1994: *Inspection du travail dans l'industrie du raffinage du pétrole et dans les grandes industries pétrochimiques* (Genève).

D'Hertefelt, H., Bentein, K. et Willocx, M., 1996: «Travaux de maintenance dans une raffinerie pétrolière», *Le corps au travail* (Bruxelles, Institut national de recherche sur les conditions de travail (INRCT)).

Exxon Company, 1987: *Encyclopedia for the User of Petroleum Products* (Houston, Texas, Marketing Technical Services).

Guéry, J. et Picot, A., 1997: «Toxicité du benzène», *Santé et travail* , n° 20, juillet, pp. 55-58.

Kutler, A.A., 1969: «Crude distillation», dans *Petro/chem Engineering* (New York, John G. Simmonds & Co., Inc.).

Mobil Oil Corporation, 1972: «Light products refining. Fuels manufacture», *Mobil Technical Bulletin* (Fairfax, Virginie).

—. 1993: *A Mobil Guide to Health Effects of Refinery Streams* (Princeton, New Jersey).

Nabieva, G.V., 1976: «Occupational pathology in workers engaged in oil well drilling» (en russe), *Gigiena truda i professional'nye zabolevaniia* , vol. 8, août, pp. 22-24.

Normand, J.C., Bergeret, A. et Prost, G., 1997: «Benzène», *Encyclopédie médico-chirurgicale. Toxicologie, pathologie professionnelle* (Paris, Editions scientifiques et médicales Elsevier).

Organisation internationale de normalisation (ISO), 1998: *Industrie pétrolière — Terminologie — Partie 4: Raffinage* , ISO 1998-4 (Genève).

Ostrowski, R., 1990: «Oil quenching», dans *Industrial Fire Hazards Handbook: A Guide to Fire Protection in Industry* , 3^e édition (Quincy, Massachusetts, National Fire Protection Association (NFPA)).

Parkes, K.R., 1992: «Mental health in the oil industry: A comparative study of onshore and offshore employees», *Psychology and Medicine* , vol. 22, n° 4, pp. 997-1009.

Rom, W.N., Lee, J.S. et Craft, B.F., 1981: «Occupational and environmental health problems of the developing oil shale industry: A review», *American Journal of Industrial Medicine* , vol. 2, n° 3, pp. 247-260.

Salpukas, A., 1995: «New ideas for U.S. oil», *New York Times* , 16 novembre.

Skoupy, A. et Ulrich, R., 1994: «Dispersal of chain lubrication oil in one-man chain-saws», *Forsttechnische Information* , vol. 11, pp. 121-123.

Skyberg, K., Ronneberg, A., Christensen, C.C., Naess-Andersen, C.R., Refsum, H.E. et Borgelsen, A., 1992: «Lung function and radiographic signs of pulmonary fibrosis in oil exposed workers in a cable manufacturing company: A follow up study», *British Journal of Industrial Medicine* , vol. 49, n° 5, pp. 309-315.

Sutherland, V.J. et Cooper, C.L., 1986: *Man and Accidents Offshore: An examination of the Costs of Stress among Workers on Oil and Gas Rigs* (Londres, Lloyd's List, Dietsmann International).

Vervalin, C.H. (directeur de publication), 1985: *Fire Protection Manual for Hydrocarbon Processing Plants* , 3^e édition, vol. 1 (Houston, Texas, Gulf Publishing Co.).

Wagenaar, W., Groeneweg, J., Hudson P.T.W. et Reason, J.T., 1994: «Promoting safety in the oil industry», *Ergonomics* , vol. 37, n° 12, pp. 1999-2013.

Woods, G.M., 1984: «Oil quenching», dans *Industrial Fire Hazards Handbook: A Guide to Fire Protection in Industry*, op. cit. 2^e édition.

[Partie XII. Industries chimiques et parachimiques](#)

[English](#)