

# Caractérisation olfactive de la raffinerie de Donges

Résumé de l'étude réalisée du 25 février au 07 avril 2015 pour

## AIR PAYS DE LA LOIRE

5, rue Edouard Nignon – CS70709 – 44307 NANTES Cedex 3



Référence/indice	Date	Rédacteur
140501-5-/R3-3	14 septembre 2015	Maryline JAUBERT

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	<b>3</b>
<b>1-Méthodologie et conditions de l'étude</b> .....	<b>4</b>
1-1- Méthodologie de caractérisation olfactive .....	4
1-2- Planning et protocole.....	4
<b>2- Résultats des investigations</b> .....	<b>5</b>
2-1- Caractéristiques odorantes de la raffinerie .....	5
2-2- Caractéristiques et hiérarchisation des différents secteurs du site .....	6
<b>Conclusion</b> .....	<b>11</b>

### Table des illustrations

Figure 1- Les différents secteurs de la raffinerie .....	4
Figure 2 - Profil olfactif local de la raffinerie .....	6
Figure 3- Distribution des notes odorantes perçues sur les unités les plus contributrices .....	7
Figure 4- Cartographie olfactive générale des différents secteurs de la raffinerie .....	10
Tableau 1- Hiérarchisation des unités les plus contributrices .....	6

## Introduction

Dans le cadre de sa mission de suivi de la qualité de l'air en Basse-Loire, Air Pays de la Loire a mis en place, à partir de 2015, un programme de suivi des odeurs d'une durée d'un an par un groupe d'observateurs volontaires et bénévoles habitant les communes suivantes : **Donges, Montoir-de-Bretagne, Paimboeuf.**

Grâce à un suivi précis dans le temps et dans l'espace de la situation odorante au niveau des habitants, ce programme permettra :

- **d'établir des liens avec les sources potentiellement responsables** (au niveau des industries et autres activités génératrices de nuisances), de hiérarchiser les phénomènes et d'agir avec plus d'efficacité au niveau des sites contributeurs.
- **de suivre objectivement l'amélioration** dans le temps de la situation odorante dans le secteur.

Compte tenu de la complexité de l'évaluation du ressenti olfactif des habitants (multiplicité des substances odorantes et des sources, grande variabilité des perceptions et des ressentis de gêne), le programme est abordé avec une approche de caractérisation objective des ambiances odorantes. Cette approche est basée sur l'utilisation d'un référentiel odorant adapté au secteur étudié, appris par les habitants volontaires au cours d'une formation olfactive spécifique préalable à la campagne de suivi. La formation s'est déroulée sur une durée de 32 heures en mars et avril 2015, la campagne de suivi débutant en mai 2015.

Afin d'adapter le référentiel odorant des observateurs aux émissions générées par les sites contributeurs et de permettre ainsi une exploitation efficace des données recueillies, une caractérisation olfactive préliminaire a été effectuée d'une part dans l'environnement des sites potentiellement contributeurs aux nuisances odorantes, d'autre part à l'intérieur même de la raffinerie TOTAL de Donges.

Nous présentons ici le résumé de l'étude réalisée sur la raffinerie du 25 février au 07 avril 2015 (un résumé de l'étude effectuée dans l'environnement de la zone d'étude fait par ailleurs l'objet d'une restitution spécifique).

Les objectifs de ce travail étaient principalement les suivants :

- **Recherche des caractéristiques odorantes principales** de la raffinerie, afin d'optimiser la formation des observateurs bénévoles.
- **Caractérisation olfactive et hiérarchisation des différentes unités de la raffinerie** afin de permettre d'établir des liens potentiels avec les perceptions des observateurs.

**Limites** : les observations effectuées sont liées aux conditions de fonctionnement du site lors des investigations. Elles ne permettent pas de traduire l'exhaustivité des émissions odorantes ni leur variabilité selon l'évolution des activités. D'autre part, les données chiffrées (intensité perçue des caractéristiques odorantes) ne correspondent pas à des mesures de concentrations en molécules odorantes mais permettent de relativiser les impacts odorants des différentes sources.

# 1-Méthodologie et conditions de l'étude

## 1-1- Méthodologie de caractérisation olfactive

La démarche utilisée repose sur l'utilisation d'un « langage olfactif », basé sur une structuration de l'espace odorant et comprenant une collection organisée de référents odorants objectifs, complétée d'échelles quantitatives rapportées à des concentrations repères des référents. La caractérisation olfactive est effectuée par positionnement de la qualité odorante parmi le référentiel odorant (recherche du référent odorant le moins éloigné de la qualité perçue)

Cette méthode, au-delà de la gêne potentiellement ressentie, permet de lier les caractères odorants avec les sources et de suivre l'évolution de la qualité odorante selon la distance ou le temps. Elle est ici appliquée à l'analyse olfactive des émissions diffuses perceptibles à l'intérieur de la raffinerie.

## 1-2- Planning et protocole

L'ensemble des investigations a été réalisé par **Maryline JAUBERT**, expert en analyse olfactive de la société OSMANTHE : 12 visites d'une durée moyenne de 2h30, du 26 février au 07 avril 2015. Les différents secteurs de la raffinerie ont été parcourus systématiquement (dans les limites d'accessibilité) à l'appui d'un plan précis de chaque zone visitée. Au cours de ce circuit, une analyse olfactive a été effectuée en chaque point sur lequel une odeur a été perçue. La carte et le tableau ci-après présentent le découpage général de la raffinerie en différents secteurs et les unités associées.



Type d'activité	Code secteur	Dénomination
Stockages	1	Stockages Magouets/Bossènes
	2	Stockage Nord
	3	Stockage Sud
Unités de production	4	Unités GR1 (HD1-2, US1-2-3, Maxisulf, DEA, Amines)
	5	FCC
	6	DEE
	7	Soudes, Réformeur, Viscoréducteur
	8	Alkylation, Propylène, Réformeur Régénératif, Prim.G
Eaux et déchets	9	Traitement des eaux résiduaires (TER)
	10	Bassins eaux huileuses, bassins incendie
Torches	11	Zone du Moulin
	12	Torches est et sud- cheminée TAG ISO

Figure 1 : les différents secteurs de la raffinerie

## 2- Résultats des investigations

### 2-1- Caractéristiques odorantes de la raffinerie

Trois groupes de notes odorantes ont été principalement mis en évidence à l'occasion de ces investigations, présentées par ordre décroissant d'occurrence sur le site :

#### **Notes "soufrées"**

Ce groupe occupe une place importante dans l'ambiance odorante générale en raison de la volatilité et de la puissance odorante des composés concernés. Huit notes odorantes « soufrées » ont été distinguées plus spécifiquement : Propyl mercaptan, DMDS, H<sub>2</sub>S, Ethyl mercaptan, Sulfure de limonène, DADS, SO<sub>2</sub>, Thiomenthone. Cette dominante est incontournable de l'univers du raffinage, la transformation du pétrole brut, très riche en composés soufrés conduisant à des déplacements de ces composés et leur passage à l'atmosphère. La perception non dominante de la note H<sub>2</sub>S peut être liée à sa surveillance très importante sur le site, obligatoire compte tenu du caractère dangereux de la molécule (multiples dispositifs de détection). La caractéristique SO<sub>2</sub>, très liée aux rejets des émissions canalisées (cheminées) est également peu perçue à l'intérieur de la raffinerie, en raison de la hauteur des émissaires concernés (mais potentiellement perceptible à l'extérieur de la raffinerie). D'autre part, les rejets en SO<sub>2</sub> font l'objet d'une surveillance réglementée.

#### **Notes « pyrogénées »**

Ce groupe occupe également une place importante dans le paysage odorant en raison surtout de la ténacité odorante des composés concernés. Six notes odorantes sont ici représentées dans ce groupe : La note **phénol** est une caractéristique incontournable du raffinage et de beaucoup de produits issus du pétrole, en particulier au niveau des produits les plus lourds. La forte ténacité odorante des substances concernées (phénol, crésol et molécules proches) intervient dans la présence récurrente de cette note sur le site malgré une volatilité bien moindre que pour les composés soufrés. La distance d'impact odorant est généralement plus courte que pour les composés soufrés. La note **scatol** participe également, bien que plus modestement, au paysage odorant du site. En relation avec des composés azotés cycliques, cette note est accompagnée ici des notes **IBQ** et **pyrazine** également en relation avec des composés azotés cycliques. Ce type de note odorante sur une raffinerie est souvent lié à la présence de produits lourds en association avec la note phénol. Les notes **furfuryl mercaptan** et **géosmine**, ponctuelles ici peuvent être associées également à ce groupe odorant.

#### **Notes « légères »**

Ce groupe de notes odorantes correspond à la présence de composés non soufrés (chaînes alkyl, cétones, aldéhydes ...). Il est ici représenté par les notes **nonanal** et **cyclopentanone**, classiquement toujours présentes dans l'univers du raffinage mais souvent masquées par les notes soufrées ou pyrogénées. La volatilité des composés responsables de la note cyclopentanone entraîne en particulier une perception significative sur le site dont nous devons toutefois relativiser l'impact extérieur avec une probabilité très faible de perception en dehors des limites de propriété du site.

Diverses autres notes odorantes ont également été perçues, plus ponctuellement sans potentiel notable d'impact extérieur : pinène, diphényl oxyde, acide butyrique, amine, hexenol, styrène, anthranilate, acétate de benzyle.

Une vue globale du profil odorant local de la raffinerie (émissions diffuses perçues sur le site) est présentée ci-dessous sur la base de l'indice Ni<sub>tot</sub> (somme des niveaux d'intensité exprimés sur

l'ensemble du site pour la note considérée) et des notes odorantes regroupées selon leurs proximités relatives.

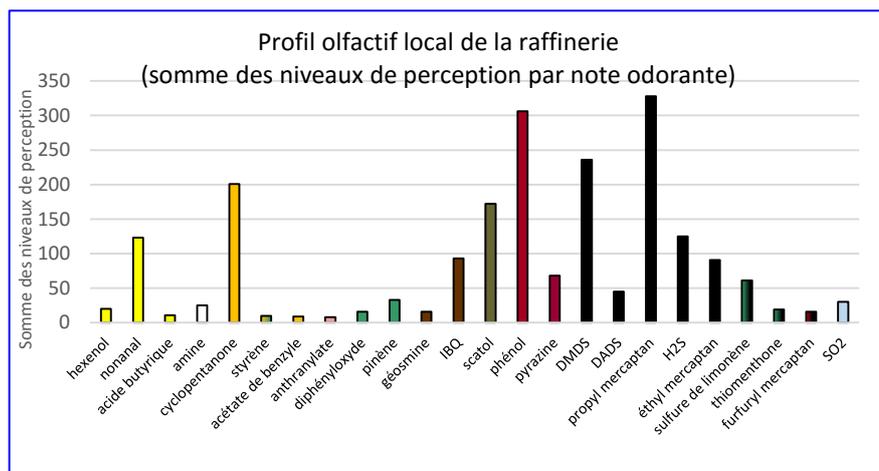


Figure 2 - Profil olfactif local de la raffinerie

## 2-2- Caractéristiques et hiérarchisation des différents secteurs du site

Cette étude a permis d'obtenir une base de données olfactives, constituée des relevés effectués sur 191 points odorants à l'intérieur la raffinerie et d'établir les profils olfactifs des émissions diffuses de chaque unité dans les conditions des investigations. Sur la base de ces profils, une hiérarchisation des unités les plus contributrices à l'ambiance odorante de la raffinerie a été dégagée, faisant ressortir principalement les unités suivantes (par ordre de contribution décroissante) avec leurs caractéristiques odorantes dominantes :

Tableau 1 : Hiérarchisation des unités les plus contributrices

Σ niveaux odorants	Unité	Notes odorantes dominantes	Notes odorantes secondaires
430	DEE	Phénol, propyl merc, cyclopentanone, DMDS	H2S, scatol, sulf.limonène, éthyl merc.
198	FCC	Phénol, DMDS, propyl merc.	Nonanal, scatol, pyrazine, éthyl merc.
176	Stockages sud	Phénol, propyl merc, pyrazine	DMDS, IBQ, scatol
168	Viscoréducteur	DMDS, phénol, propyl merc.	Scatol, sulf. limonène, éthyl merc.
164	TER	Scatol, IBQ	Ethyl merc, DMDS, phénol, géosmine
115	Boues huileuses	Phénol, cyclopentanone	DMDS, propyl merc.
88	Stockages ouest	Phénol, propyl merc.	Cyclopentanone
83	Réformeur	Scatol	DMDS
80	RR	Propyl merc.	
75	Stockages nord	Propyl merc.	Cyclopentanone
66	Soudes	DMDS	Scatol
61	HD2	H2S, propyl merc.	
56	Alkyl	Hexenol, nonanal, cyclopentanone	

Cette vue globale met en évidence la part très importante de l'unité DEE dans les émissions odorantes de la raffinerie perçues lors des investigations ; il s'agit indiscutablement du secteur le plus odorant. Les caractéristiques odorantes principales perçues sur cette unité sont partagées avec la plupart des autres unités du site. Toutefois, la note sulfure de limonène semble plus présente sur cette unité (mais pas exclusivement).

Cinq secteurs se positionnent ensuite dans la hiérarchisation globale (somme des intensités odorantes supérieure à 100) : l'unité FCC, les stockages sud, le viscoréducteur, le traitement des eaux résiduaires,

les bassins de boues huileuses. Toutes les autres unités, considérées séparément contribuent plus modestement aux émissions odorantes perceptibles sur la raffinerie.

Les profils odorants des unités les plus contributrices aux odorités de la raffinerie sont présentés ci-après, par ordre de contribution odorante décroissante.

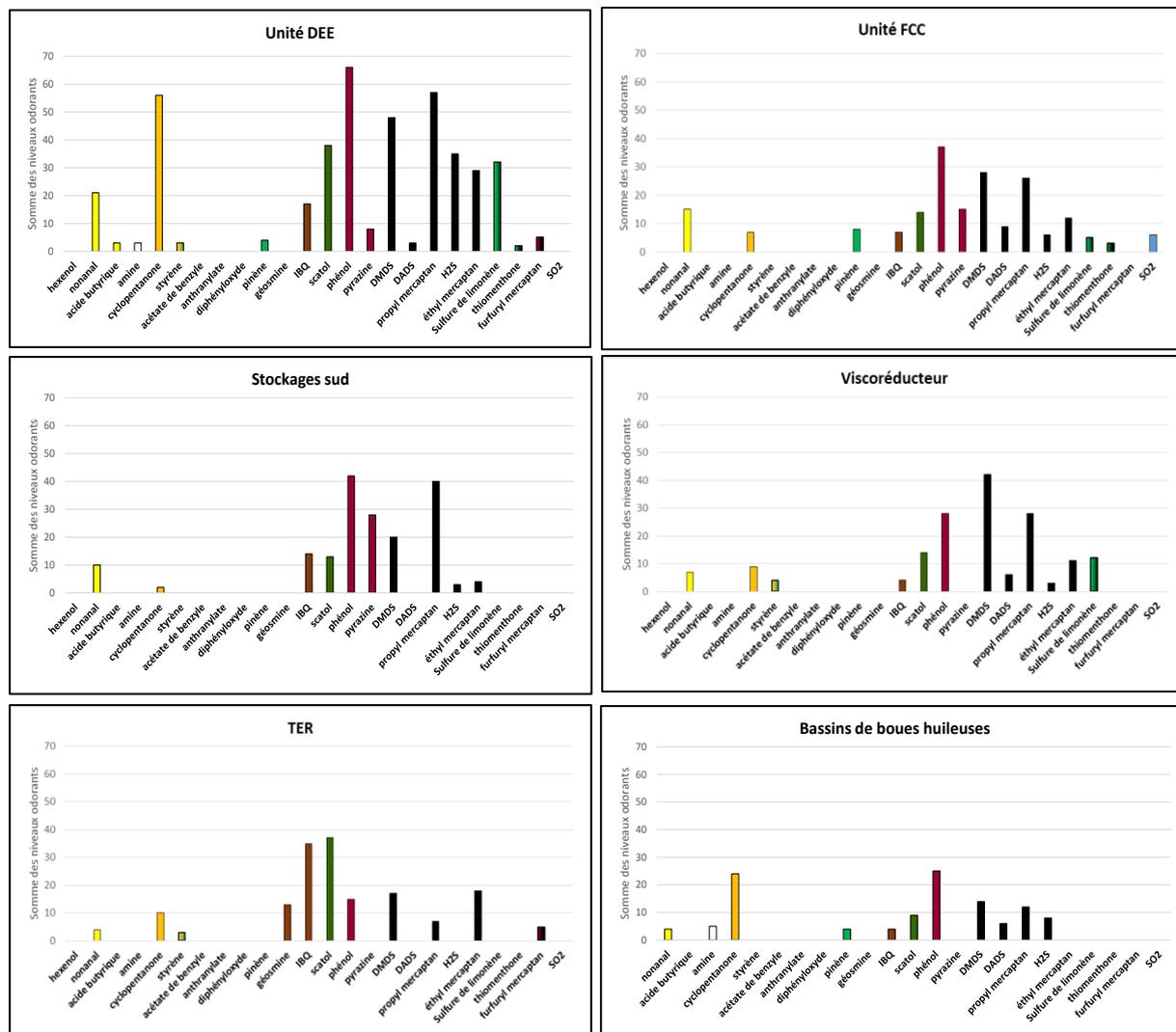


Figure 3- Distribution des notes odorantes perçues sur les unités les plus contributrices aux odorités

**L'unité DEE** constitue le cœur de la raffinerie et le point de départ du raffinage du pétrole brut en différentes coupes. Très complexe, elle a fait l'objet d'un nombre important de points odorants (45 points), caractérisés par de nombreuses notes odorantes (18 notes) dont plusieurs notes odorantes correspondant à des produits lourds : phénol, scatol, IBQ ; un ensemble de notes correspondant aux différents produits soufrés présents au niveau du brut et des différentes coupes : DMD5, propyl mercaptan, H2S, éthyl mercaptan, sulfure de limonène ; les notes cyclopentanone et nonanal correspondant aux produits plus légers et chaînes grasses.

**L'unité FCC** correspond à une unité de crackage catalytique. Nous y retrouvons sensiblement les mêmes notes odorantes que l'unité DEE avec toutefois une incidence odorante bien moindre : 18 points odorants au lieu de 45 sur l'unité DEE. Les intensités odorantes sont également moins élevées, le niveau maximal relevé étant de 6 (sur 2 points seulement) au lieu de 7 sur l'unité DEE. Les notes

phénolées et soufrées dominant essentiellement dans ce secteur. La perception de SO<sub>2</sub> est en relation directe avec les fumées de combustion de la cheminée (perception au 1<sup>o</sup> étage de l'unité).

**Le secteur des stockages sud** est apparu significativement plus odorant que les autres secteurs de stockage (nord et ouest) en particulier au niveau des notes phénol, DMDS, pyrazine, IBQ, scatol. Ces trois notes odorantes semblent plus particulièrement liées aux bitumes et produits les plus lourds stockés dans ce secteur. Nous observons toutefois une plus faible variété des notes odorantes au niveau des stockages que sur les unités de production très probablement en relation avec le mode d'olfaction : au niveau du sol et non au niveau des événements des bacs entraînant l'absence de perception de certaines notes odorantes avec la distance ; d'autre part, le passage à l'atmosphère de produits odorants ne se produit pas en continu mais de façon ponctuelle lors de mouvements au niveau des cuves munies d'événements (en particulier lors de remplissages) et au niveau des pomperies.

**L'unité de viscoréduction** pour laquelle 18 points odorants ont été observés (autant que pour l'unité FCC) contribue significativement aux odorités de la raffinerie. Cette unité est principalement caractérisée par les notes DMDS, propyl mercaptan et phénol.

**Le traitement des eaux résiduaires (TER)**, très odorant, présente un profil odorant très spécifique, bien distinct des unités de production. On y retrouve en effet principalement les notes scatol et IBQ, les notes phénolées et soufrées bien que présentes demeurent minoritaires (certainement partiellement masquées par les notes majoritaires). Des intensités de niveaux 7 à 8 ont été perçues dans ce secteur. Compte tenu des surfaces d'échange avec l'atmosphère que constituent les différents bassins constituant cette unité, la potentialité d'impact à l'extérieur de la raffinerie est très probable.

**Les bassins d'eaux huileuses** contribuent également significativement aux odorités perceptibles sur la raffinerie. Chaque bassin a fait l'objet d'une olfaction de niveau 7 pour les notes DMDS, phénol et cyclopentanone (bassin des Bossènes pour cette dernière note).

Il est toutefois important de préciser ici que les observations effectuées dans ces secteurs de traitement des eaux et des déchets sont susceptibles de varier très sensiblement en fonction des produits traités (variation possible des intensités et des équilibres entre les notes odorantes).

Parmi les autres unités moins odorantes, nous pouvons relever également quelques spécificités :

**Dans le secteur GR1**, constitué de plusieurs unités, des intensités odorantes élevées (niveau 7) ont été observées au niveau du chargement des camions de bitume (note phénol et notes soufrées) ; la note H<sub>2</sub>S est plus particulièrement présente dans les unités HD1 et HD2 de ce secteur, ce qui est logique compte tenu de la vocation de désulfuration de ces unités ; la note SO<sub>2</sub> est observée très significativement sur les unités soufre US2 et US3, là encore très logiquement en relation avec la présence de soufre solide, générant l'émission de composés soufrés oxydés ; la note anthranilate est très spécifique à la présence de quinoléine sur HD1 et HD2 ; la note diphenyl oxyde perçue sur US2 et Maxisulf est très probablement en relation avec la présence d'additifs utilisés dans ces secteurs.

**Pour l'unité d'alkylation**, les observations n'ont été effectuées qu'en limite d'unité et non à l'intérieur en raison des règles de sécurité et d'habilitation spécifiques pour accéder à cette unité. Toutefois, le passage en limite d'unité a permis de mettre en évidence une caractéristique odorante très spécifique, associant les notes cyclopentanone, nonanal et hexenol, cet ensemble évoquant la présence de polymères de type acrylates, en particulier en bordure du bassin situé à l'est de l'unité. Cette caractéristique constitue un « traceur » de l'unité, totalement absent des autres secteurs de la raffinerie.

Le positionnement des caractéristiques odorantes sur les différents secteurs de la raffinerie est représenté, en page suivante (figure 3), sous la forme de cercles proportionnels aux niveaux odorants (somme des niveaux odorants par secteur) et divisés selon la représentativité de chaque note odorante.

Pour cette vue générale, la raffinerie est présentée en 4 secteurs :

- Le secteur ouest, constitué principalement des stockages Bossènes/Magouets et de la zone du Moulin
- Le secteur nord, exclusivement constitué de stockages
- Le secteur sud, incluant une partie de stockage, le TER, des bassins d'eaux huileuses, les unités de production GR1
- Le secteur central constitué de toutes les autres unités de production de la raffinerie

Pour cette vue, des codes couleur ont été attribués aux notes odorantes regroupées selon leurs proximités :



« **Soufrées** » : propyl mercaptan, éthyl mercaptan, DMDS, DADS, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, sulfure de limonène, thiomenthone



« **Pyrogénées** » : phénol, scatol, pyrazine, IBQ, géosmine, furfuryl mercaptan



« **Légères** » : cyclopentanone, nonanal



**Autres notes** : Pinène, diphenyl oxyde, acide butyrique, amine, hexenol, styrène, acétate de benzyle, anthranilate

Cette représentation permet de relativiser les contributions des différents secteurs à l'ambiance odorante globale de la raffinerie. Nous observons notamment que les unités de production participent à la majeure partie des perceptions olfactives. Les stockages nord et ouest ne sont en revanche que peu contributeurs.

Les notes soufrées sont les plus représentées dans le paysage général et en particulier sur les unités de production (la moitié des perceptions), les notes pyrogénées (en particulier la note phénol) étant les plus présentes dans le secteur sud.

Toutes les autres notes odorantes n'occupent qu'une place mineure, tant en terme d'intensité que d'impact potentiel à l'extérieur e la raffinerie.



Figure 4 Cartographie olfactive générale des différents secteurs de la raffinerie

## Conclusion

Les investigations réalisées du 26 février au 07 avril 2015 sur la raffinerie de Donges ont permis de mettre en évidence les principales caractéristiques odorantes perceptibles sur le site et d'adapter ainsi le référentiel odorant des observateurs riverains. 24 référents odorants ont été distingués au cours des investigations dont les principaux correspondent à trois groupes de notes odorantes :

- notes « soufrées » (référent majoritaire : propyl mercaptan)
- notes “pyrogénées” (référent majoritaire : phénol)
- notes “légères” (référent majoritaire : cyclopentanone)

Afin de favoriser l'établissement de liens entre les perceptions des riverains et les sources potentiellement responsables, une hiérarchisation a pu également être établie des secteurs de la raffinerie les plus contributeurs aux émissions odorantes diffuses, mettant en évidence la part majoritaire de l'unité DEE dans les émissions odorantes de la raffinerie perçues lors des investigations.

Cette étude constitue une base objective de travail, sur laquelle peuvent s'appuyer les recherches de liens entre les perceptions dans l'environnement et l'activité de la raffinerie, notamment pendant le grand arrêt de la raffinerie en mai et juin 2015. Ces liens pourront être établis grâce aux investigations complémentaires effectuées dans le secteur de Basse-Loire de fin février à fin juin 2015 mais surtout grâce aux observations des riverains recrutés pour la campagne de suivi mise en place par Air Pays de la Loire sur une année complète.