

# Développement d'une méthodologie pour tenir compte de l'impact environnemental d'un procédé lors de sa conception. Application aux bilans CO<sub>2</sub>

Jean-François PORTHA

Jean-Noël JAUBERT

Marie-Noëlle PONS

Sylvain LOURET





# Plan

---

- **Introduction**
- **1. Le reformage catalytique**
- **2. L'ACV**
- **3. L'exergie**
- **4. ACV / Analyse exergétique**
- **5. Relation CO<sub>2</sub> / Exergie**
- **Conclusion**



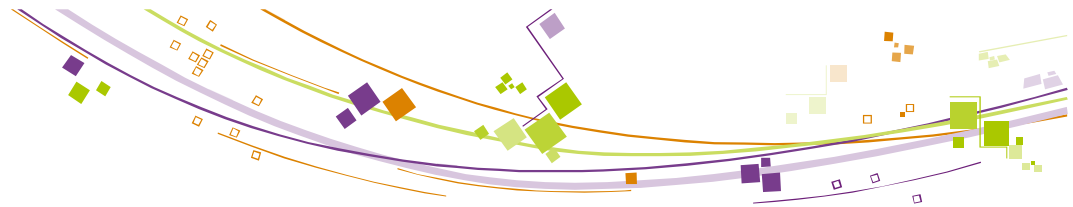


# Introduction

---

- **Comparaison/Dimensionnement d'un procédé:**
  - Données technico-économiques et sur l'impact environnemental
- **Analyse de Cycle de Vie (ACV):**
  - Outil actuel de base pour déterminer les impacts environnementaux et les émissions de Gaz à Effet de Serre (GES)
- **Etablir une méthodologie:**
  - Alternative à l'ACV
  - Basée sur une approche thermodynamique permettant d'estimer les émissions de CO<sub>2</sub> d'un procédé et son efficacité énergétique
  - Comparaison de procédés
- **L'exergie:**
  - Outil pour quantifier le rendement énergétique d'un procédé
  - Prise en compte de la dégradation de l'environnement

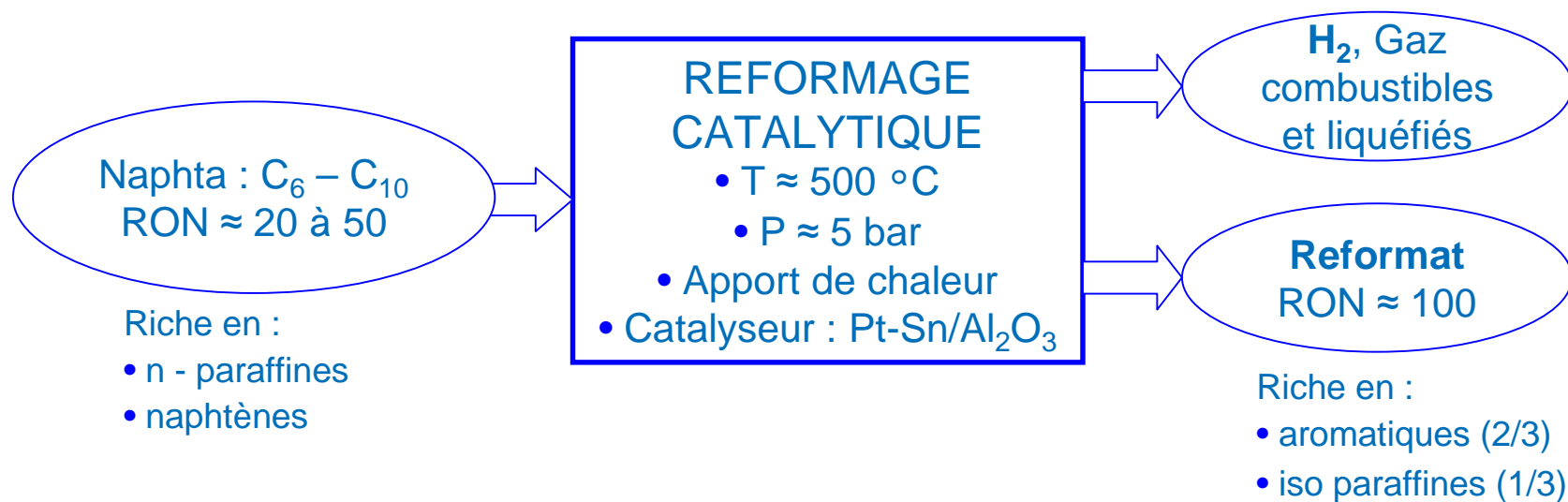




# 1. Le reformage catalytique

## ■ Procédé régénératif IFP

- Naphta: coupe d'essence lourde issue de la distillation atmosphérique (Point de coupe inférieur: 80 – 100°C; Point de coupe supérieur: 140-180 °C)



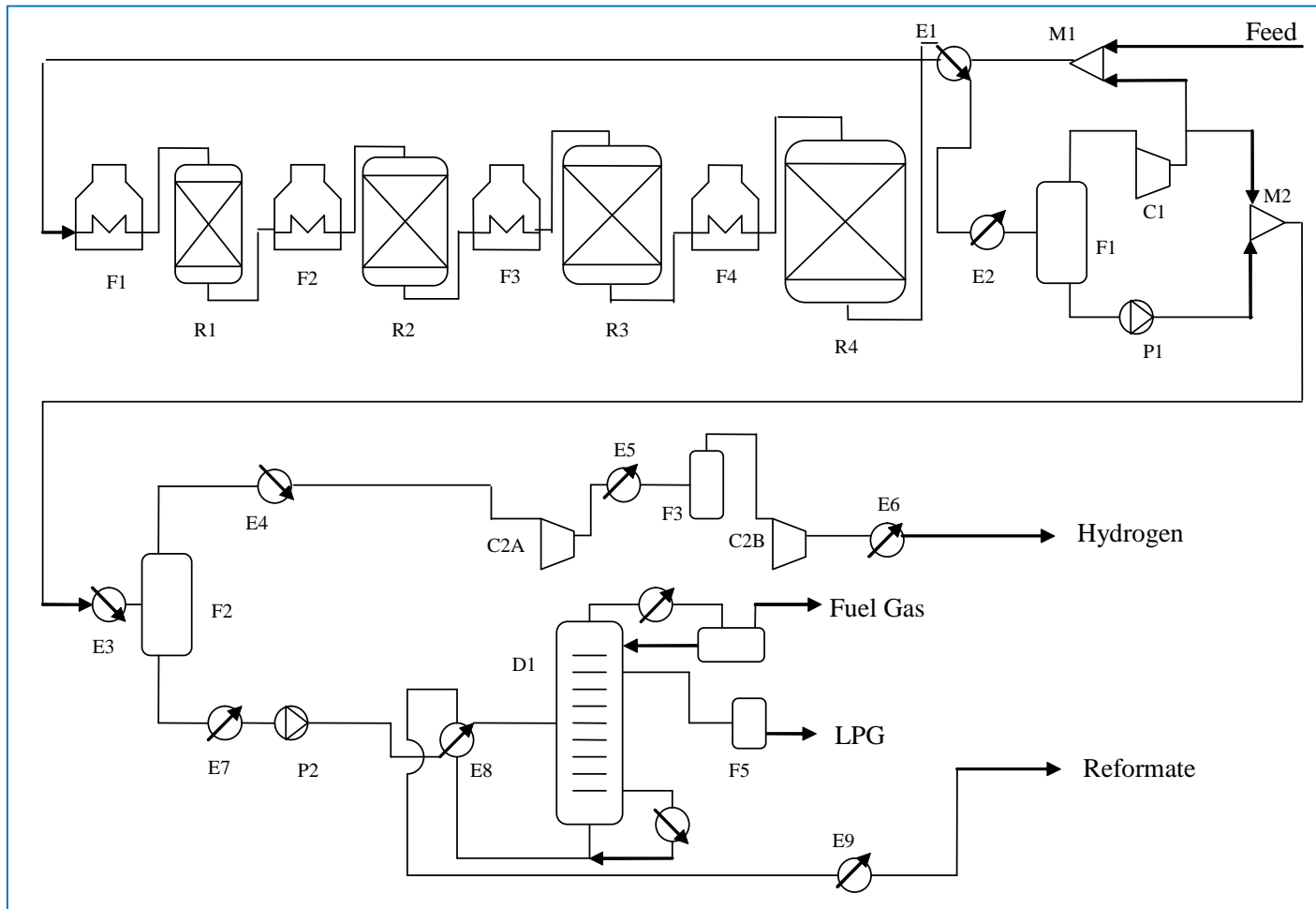
- Reformat: base pour essence à haut indice d'octane

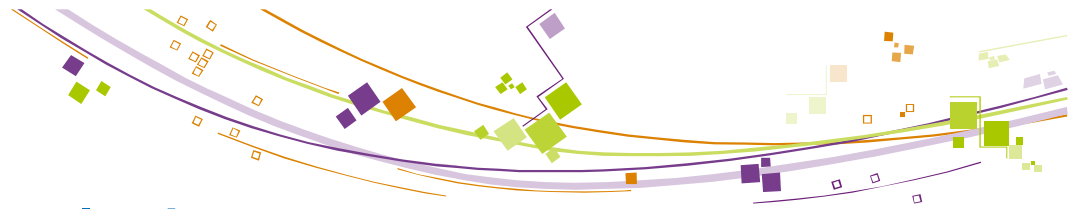




# 1. Le reformage catalytique

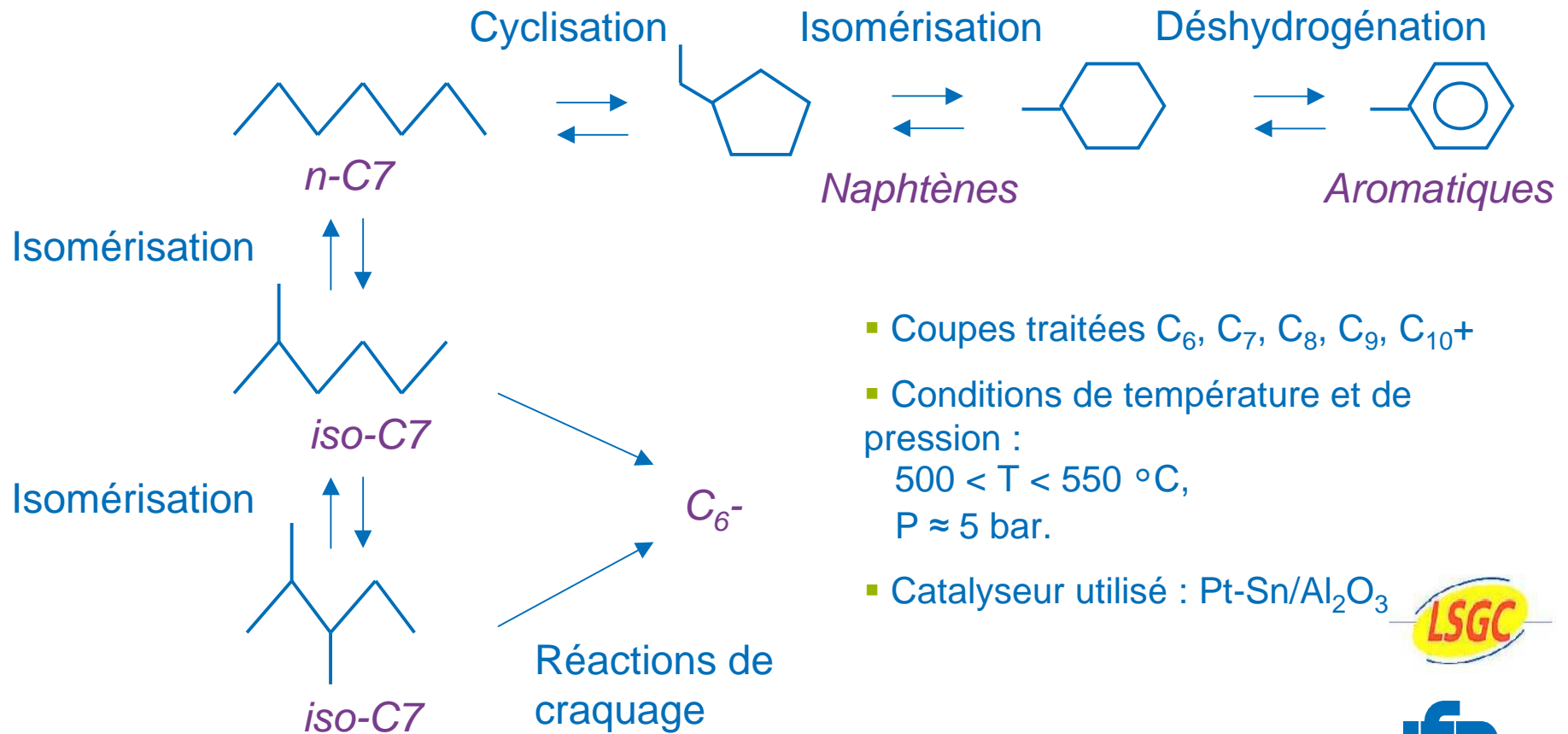
## ■ Schéma de procédé

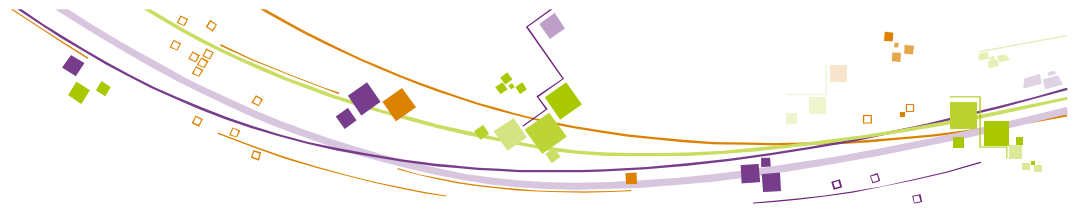




# 1. Le reformage catalytique

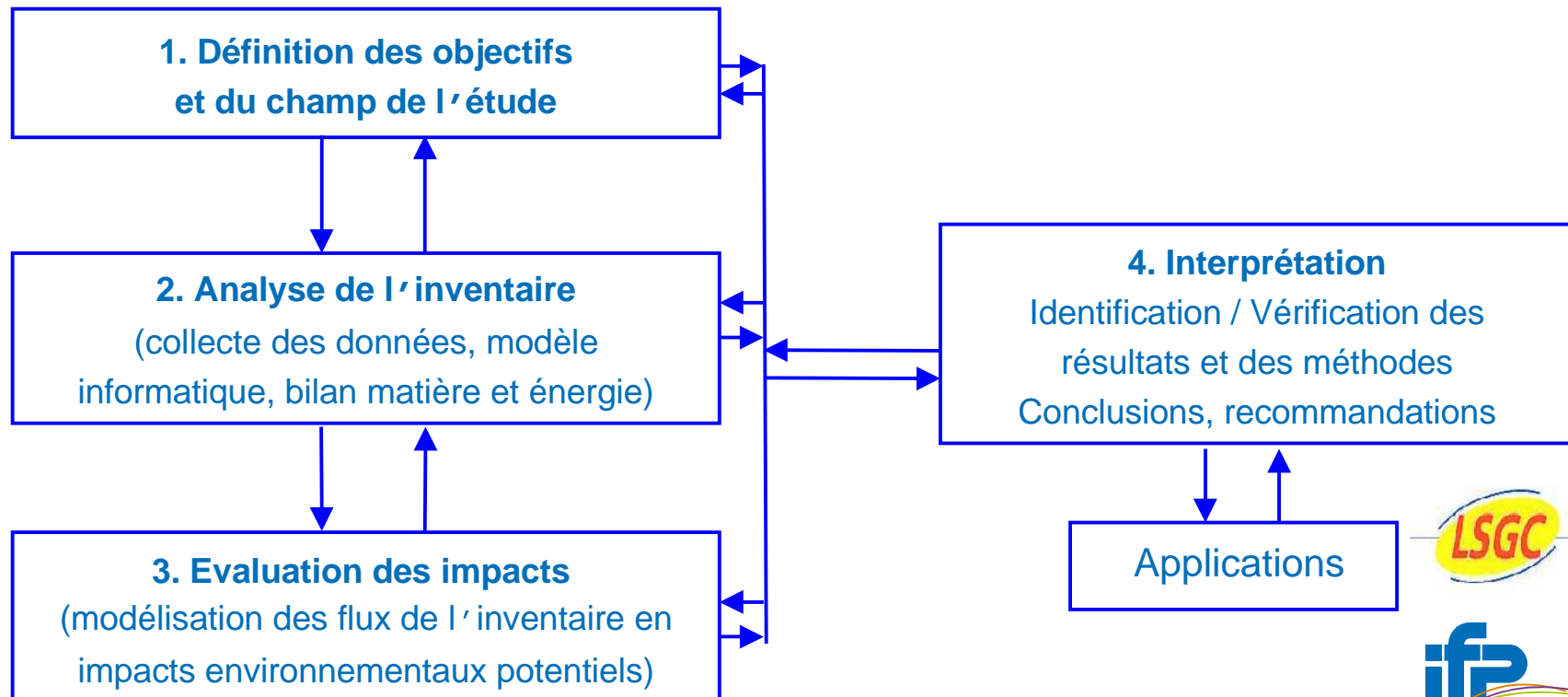
## ■ Schéma réactionnel (Marin, Froment, Van Trimpont)

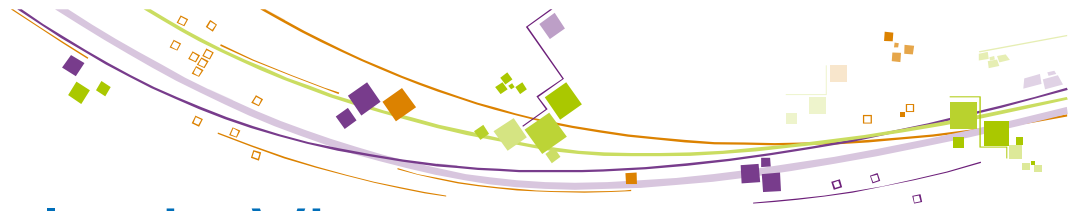




## 2. L'Analyse de Cycle de Vie

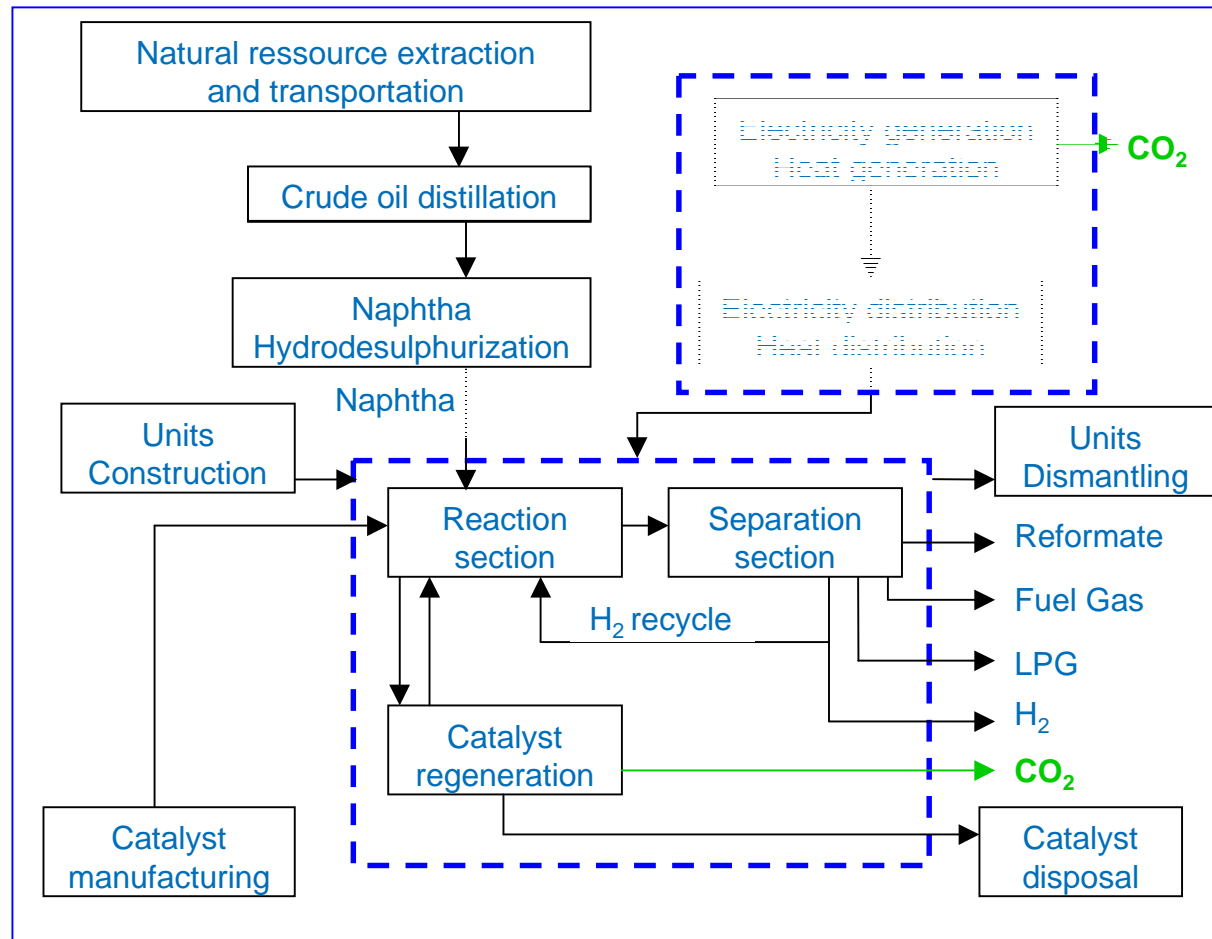
- **Définition:** évaluation de l'impact environnemental d'un produit ou d'un procédé le long de son cycle de vie
- **Structure de l'ACV**





## 2. L'Analyse de Cycle de Vie

### ■ Frontières de l'ACV



--- : ACV

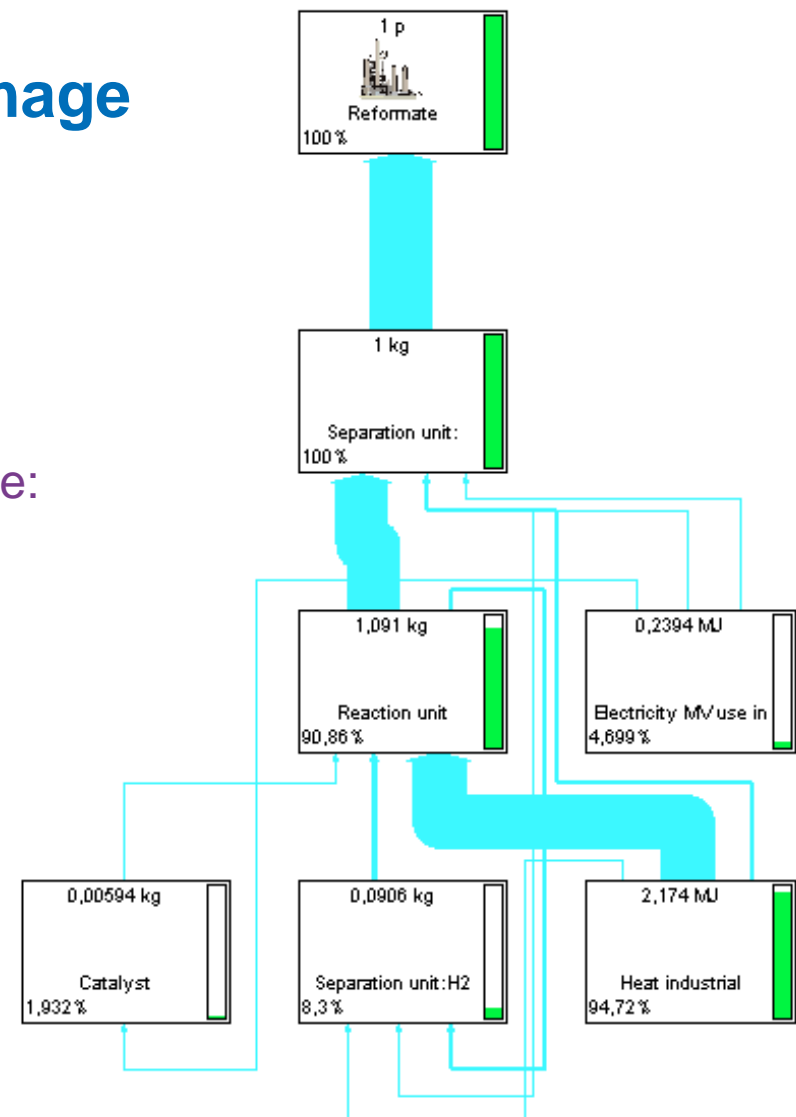




## 2. L'Analyse de Cycle de Vie

### ■ ACV pour le procédé de reformage

- Procédé de reformage
  - 173.8 gCO<sub>2</sub>/kg de reformat produit
  - 4.2 gCO<sub>2</sub>/MJ de reformat
- Amont pétrolier + procédé de reformage:
  - 21.9 gCO<sub>2</sub>/MJ de reformat

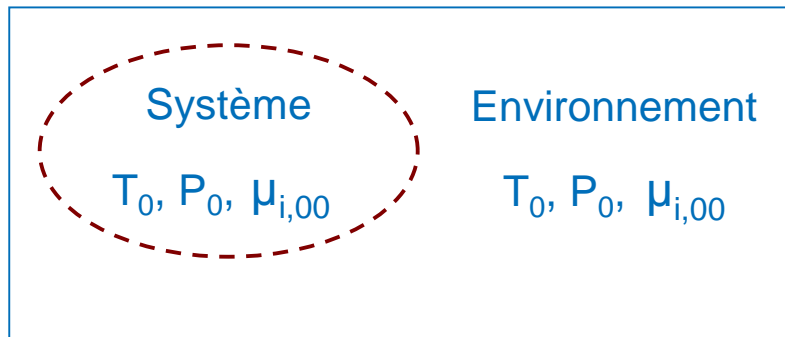




# 3. L'exergie

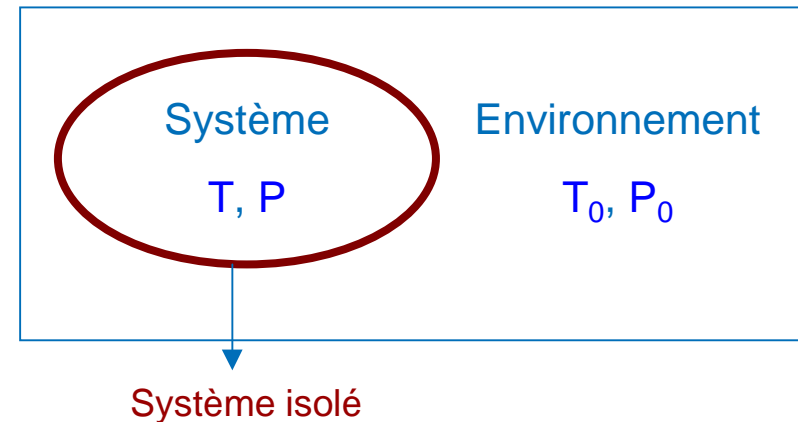
## ■ L'environnement

- Système à l'équilibre total avec l'environnement



→ Aucun travail n'est récupérable à partir du système

- Système en déséquilibre thermique et mécanique avec l'environnement



→ Travail maximum récupérable:  
Exergie physique

$$B_{PH} = H - T_0S - (H_0 - T_0S_0)$$

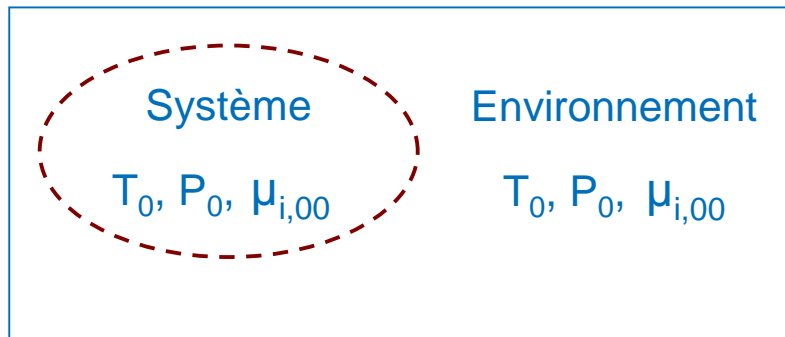




# 3. L'exergie

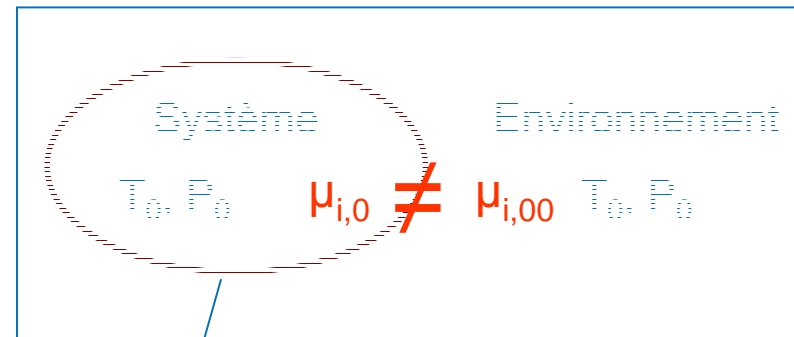
## ■ L'environnement

- Système à l'équilibre total avec l'environnement



→ Aucun travail n'est récupérable à partir du système

- Système en déséquilibre chimique avec l'env. (équilibre restreint avec l'env.)



Barrière physique empêchant le transfert de matière

→ Travail maximum récupérable:

Exergie chimique

$$B_{CH} = \sum_i n_i (\underbrace{\mu_{i,0} - \mu_{i,00}}_{\tilde{b}_{ch,i}})$$





# 3. L'exergie

## ■ Définition de l'exergie

- L'exergie est la quantité de travail utile maximum obtenue quand un système à  $(T, P, \mu_{i,0})$  est portée réversiblement à l'équilibre thermodynamique avec l'environnement  $(T_0, P_0, \mu_{i,00})$  en n'impliquant des interactions uniquement avec l'environnement.
- Un système en équilibre thermo. avec l'env. a une exergie nulle.

## ■ Les références

- Pour l'exergie physique:  $T_0 = 25\text{ °C}, P_0 = 1\text{ atm}$
- Pour l'exergie chimique:

Définition d'un environnement de référence (choix de molécules, composition)

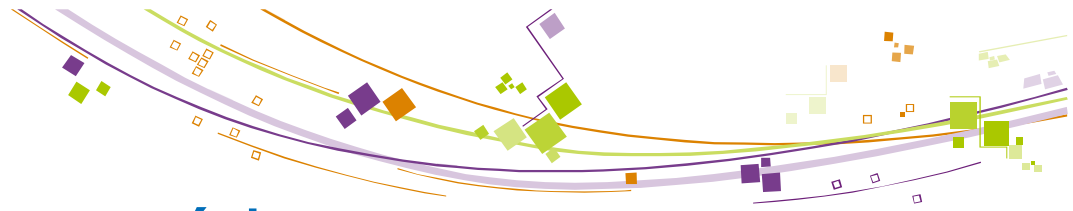
Molécules de référence de l'atmosphère:  $O_2, N_2, CO_2, H_2O, D_2O, Ar, He, Kr, Xe$

$$\tilde{b}_{ch,i} = \left( \frac{b_{ch,i}^0}{b_{ch,j}^0} \right) + RT_0 \ln x_{i0} \varphi_{i0}$$

→ cst de référence:  $\tilde{b}_{ch,i}^0 = -RT_0 \ln x_{i00}$

→ cst ordinaire:  $v_i \tilde{b}_{ch,i}^0 = \Delta_r G^0 - \sum_{j \neq i} v_j b_{ch,j}^0$



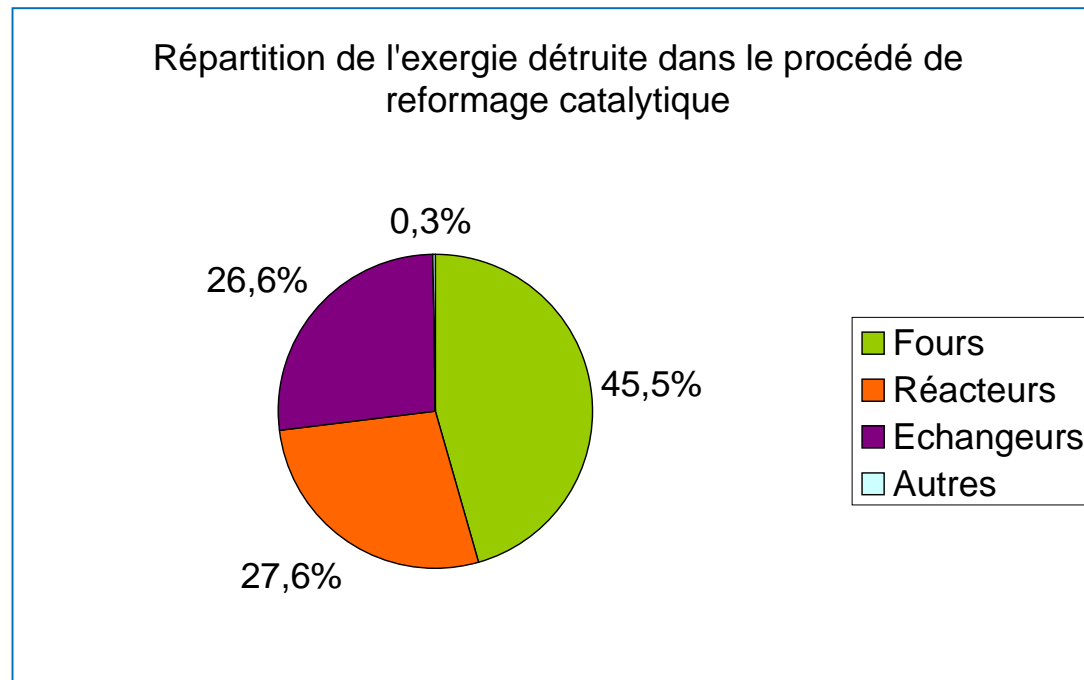


## 4. ACV / Analyse exergetique

### ■ Analyse exergetique du reformage catalytique:

■ Bilan exergetique: 
$$\sum_e \dot{W}_e + \sum_e \dot{Q}_e \left(1 - \frac{T_0}{T_e}\right) + \sum_e \dot{B}_{e,mat} = \sum_s \dot{W}_s + \sum_s \dot{Q}_s \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right) + \sum_s \dot{B}_{s,mat} + \dot{B}_d$$

### ■ Analyse exergetique par operation unitaire (Charge Naphta 1, T = 537°C):

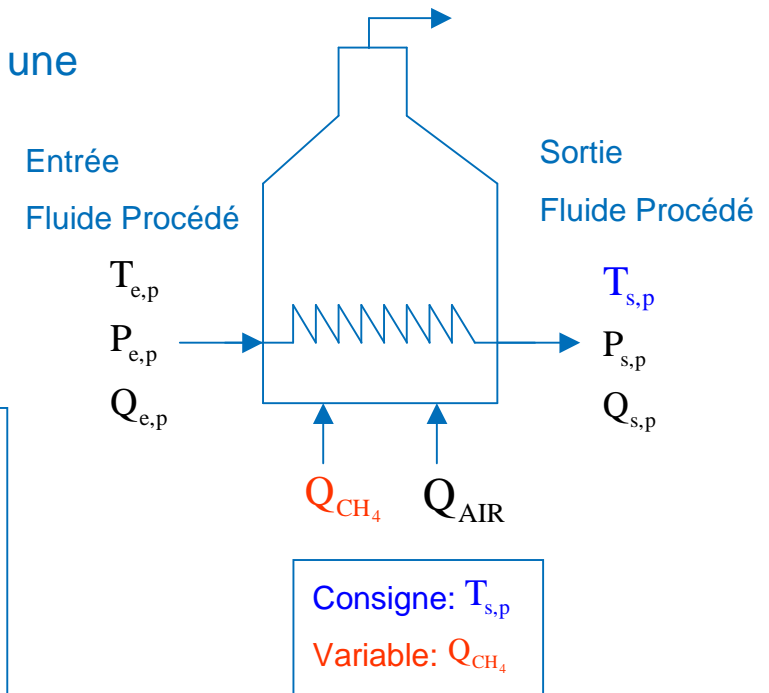
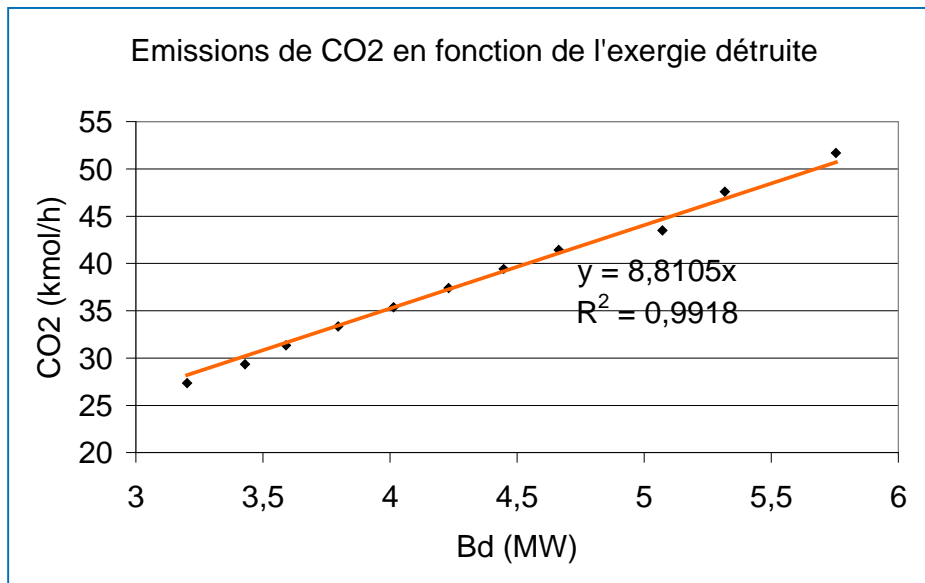


# 4. ACV / Analyse exergetique

## ■ Le four

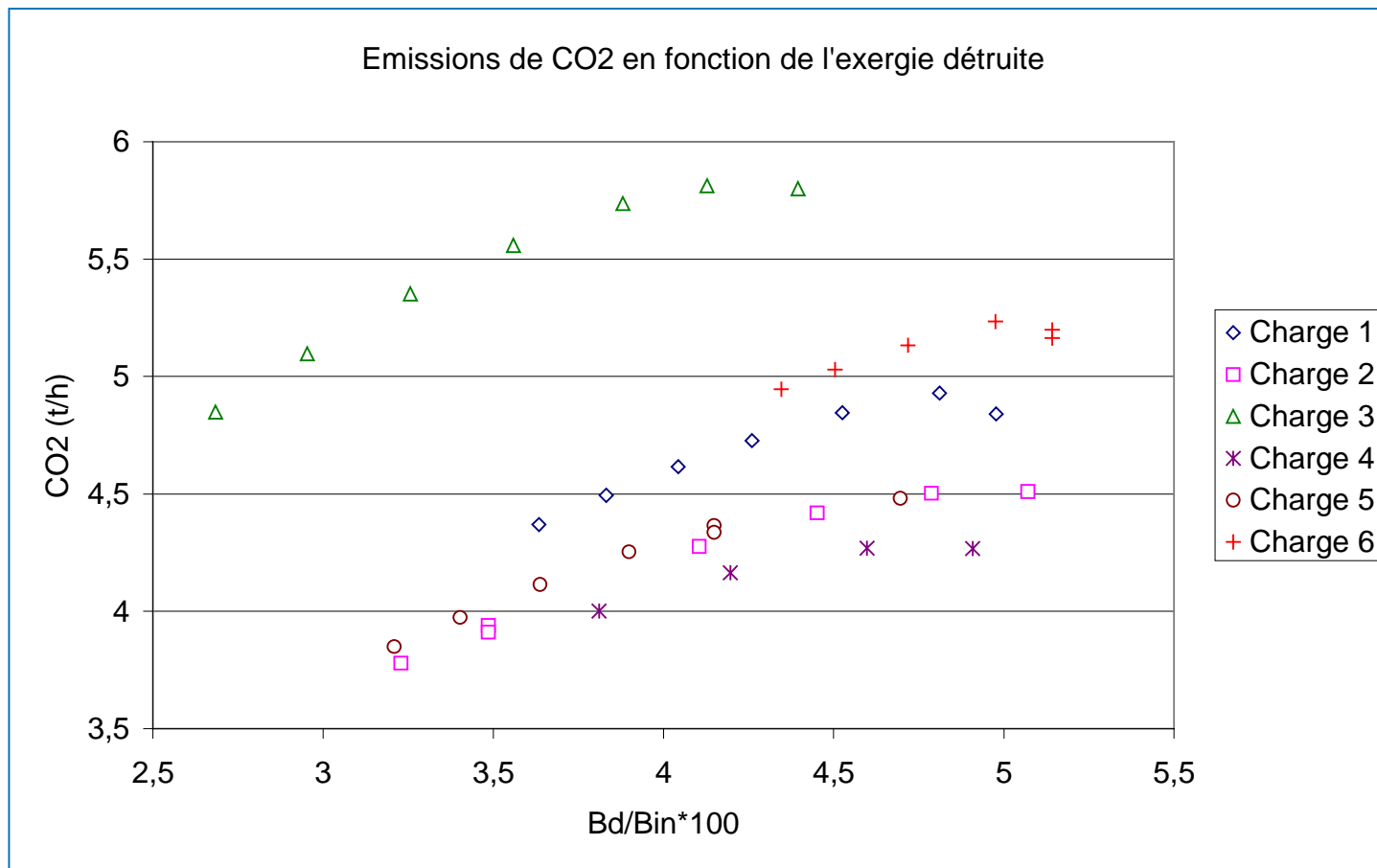
- Variation du débit de combustible pour atteindre une température de sortie donnée de fluide procédé
- Réaction de combustion:  
$$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

## ■ Résultats pour le four



## 4. ACV / Analyse exergetique

### ■ Résultats pour le reformage catalytique



- Variation de la température des réacteurs pour 3 charges différentes
- Plus l'exergie détruite dans le procédé augmente, plus les émissions de CO<sub>2</sub> sont importantes
- Lien obtenu charge en fonction de la charge





## 5. Relation CO<sub>2</sub> / Exergie

### ■ Calcul des émissions de CO<sub>2</sub>

#### ■ Relation générale

$$\dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{reformat}} = \left[ \sum_i k_i^{\text{ACV}} \dot{B}_i^{\text{W}} + \sum_j k_j^{\text{ACV}} \dot{B}_j^{\text{Q}} \left( \frac{T_j}{T_j - T_0} \right) + \dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{dir}} \right] \frac{\dot{B}_{\text{reformat}}}{\dot{B}_{\text{charge}}}$$

#### ■ Relation simplifiable pour un procédé spécifique

#### ■ Mise en évidence d'une constante $\Omega$ entre CO<sub>2</sub> et exergie

$$\dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{reformat}} = \underbrace{\left[ k_{\text{el}}^{\text{ACV}} \varepsilon + k_{\text{th}}^{\text{ACV}} \left( \frac{T}{T - T_0} \right) \right]}_{\Omega(T)} \underbrace{\dot{B}^{\text{Q}} \frac{\dot{B}_{\text{reformat}}}{\dot{B}_{\text{charge}}}}_{I_p} \quad \varepsilon = \frac{\dot{B}^{\text{W}}}{\dot{B}^{\text{Q}}} \approx \text{cste} \quad \frac{T}{T - T_0} \approx \text{cste}$$

Sur le domaine de température [763 K; 823K]:

$$\Omega = 0.3975 \text{ t}_{\text{CO}_2} \cdot \text{MWh}^{-1}$$

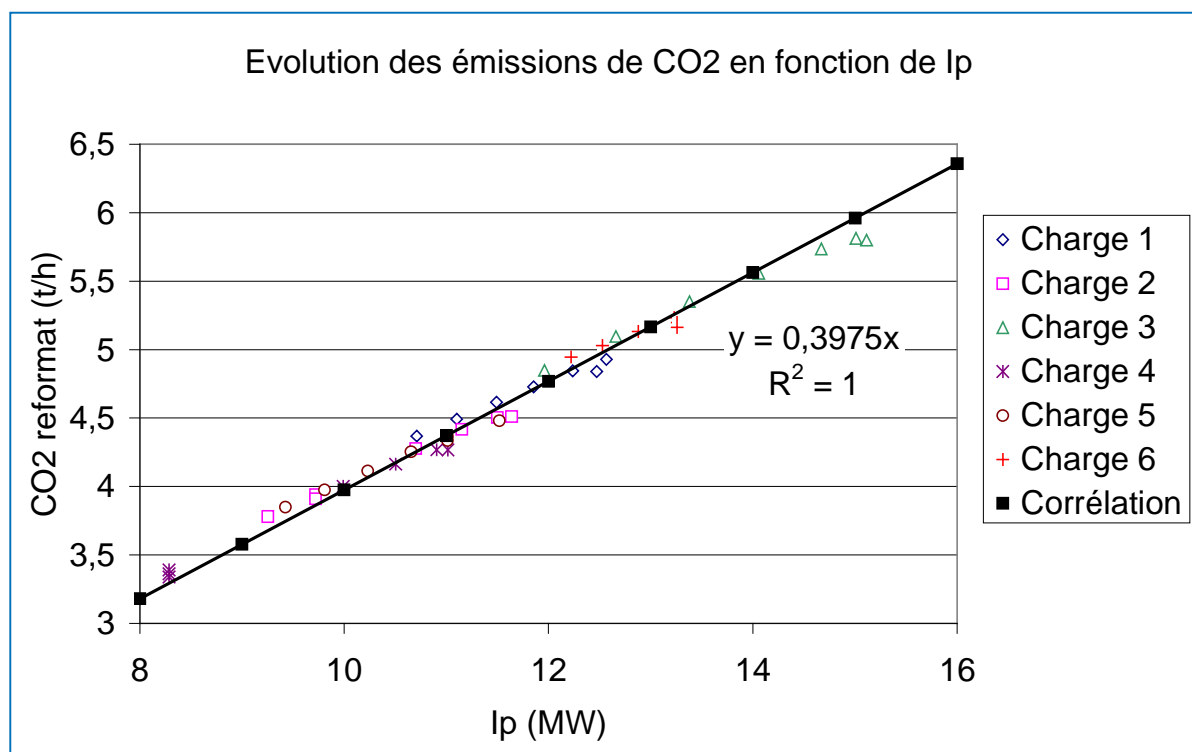




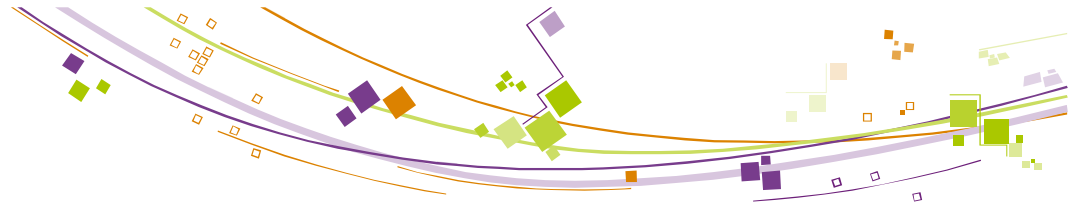
## 5. Relation CO<sub>2</sub> / Exergie

### ■ Résultats pour le reformage catalytique

- Comparaison des émissions de CO<sub>2</sub> calculées par ACV avec celles calculées par la relation précédente - Domaine de validité : [490°C; 540°C]



- Avantages de la relation: indépendante de la charge et relation simple



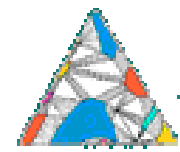
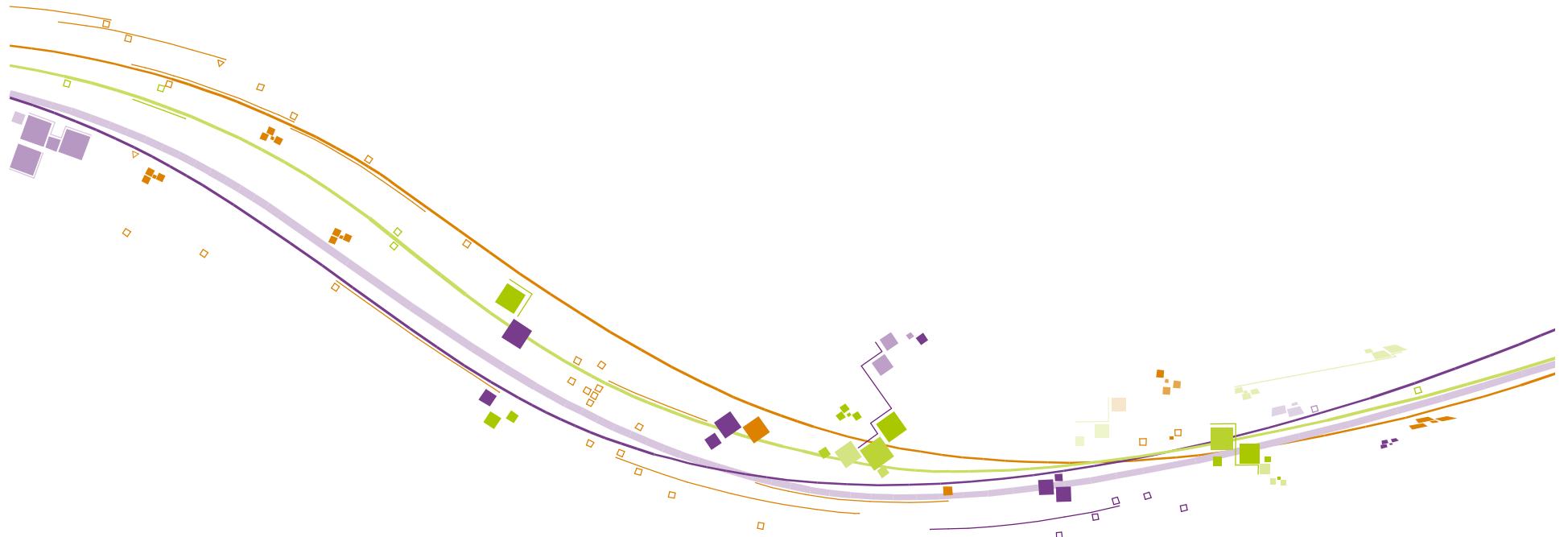
# Conclusion

---

- Mise en évidence d'un lien quantitatif entre les émissions de CO<sub>2</sub> et un paramètre thermodynamique restreint au procédé d'étude
- Intérêts d'une telle relation:
  - méthodologie réapplicable pour établir une relation spécifique à un autre procédé
  - émissions de GES calculables rapidement sans avoir à réaliser une ACV dès qu'un paramètre change
  - relation indépendante de la charge et de la température des réacteurs
- Comparaison de procédés:
  - émissions de GES
  - qualité des produits



# Merci de votre attention!





## 2. L'exergie

---

- **Bilan exergétique appliqué à un système ouvert en régime permanent:**

- Exergie = fonction non conservative
- Les irréversibilités et la dégradation des ressources sont prises en compte

$$\sum_e \dot{W}_e + \sum_e \dot{Q}_e \left(1 - \frac{T_0}{T_e}\right) + \sum_e \dot{B}_{e,\text{mat}} = \sum_s \dot{W}_s + \sum_s \dot{Q}_s \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right) + \sum_s \dot{B}_{s,\text{mat}} + \underbrace{\dot{B}_d}_{T_0 \dot{S}_{\text{cr}}}$$





# Relation mathématique CO<sub>2</sub>/Exergie

## ■ Les charges traitées

Naphta	1 (Brass River)	2 (Iranian Light)	3	4 (Arabian Light)	5 (Brent)	6 (Ural)
Paraffines (%)	19.01	24.74	27.17	28.60	18.48	16.72
Iso paraffines (%)	23.65	31.61	39.40	36.40	23.52	21.28
Naphtènes (%)	41.60	30.49	19.78	20.00	34.00	52.00
Aromatiques (%)	15.74	13.17	13.65	15.00	24.00	10.00

## ■ Simulations

- 6 charges
- 6 températures de réacteurs (490°C - 540°C)





## 4. Relation mathématique CO<sub>2</sub>/Exergie

### ■ Calcul des émissions de CO<sub>2</sub>:

- Emissions de CO<sub>2</sub> directes et indirectes

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = \dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{ind}} + \dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{dir}} = \sum_i k_i^{\text{ACV}} \dot{W}_i + \sum_j k_j^{\text{ACV}} \dot{Q}_j + \dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{dir}}$$

$$\dot{B}_i^{\text{W}} = \dot{W}_i$$

$$\dot{B}_j^{\text{Q}} = \dot{Q}_j \left( 1 - \frac{T_0}{T_j} \right)$$

- Emissions de CO<sub>2</sub> relatives au reformat

$$\dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{reformat}} = \dot{m}_{\text{CO}_2} \frac{\dot{B}_{\text{reformat}}}{\dot{B}_{\text{charge}}}$$

- Relation générale obtenue

$$\dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{reformat}} = \left[ \sum_i k_i^{\text{ACV}} \dot{B}_i^{\text{W}} + \sum_j k_j^{\text{ACV}} \dot{B}_j^{\text{Q}} \left( \frac{T_j}{T_j - T_0} \right) + \dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{dir}} \right] \frac{\dot{B}_{\text{reformat}}}{\dot{B}_{\text{charge}}}$$





### 3. Relation mathématique CO<sub>2</sub>/Exergie

#### ■ Cas du reformage catalytique:

##### ■ Simplification

Les émissions de CO<sub>2</sub> directes sont négligeables  $\dot{m}_{CO_2}^{ind} \gg \dot{m}_{CO_2}^{dir}$

$$\dot{m}_{CO_2}^{reformat} = \left[ \sum_i k_i^{ACV} \dot{B}_i^W + \sum_j k_j^{ACV} \dot{B}_j^Q \left( \frac{T_j}{T_j - T_0} \right) + \cancel{\dot{m}_{CO_2}^{endo}} \right] \frac{\dot{B}^{reformat}}{\dot{B}^{charge}}$$

##### ■ Mise en évidence d'une constante $\Omega$ entre CO<sub>2</sub> et exergie

$$\dot{m}_{CO_2}^{reformat} = \underbrace{\left[ k_{el}^{ACV} \varepsilon + k_{th}^{ACV} \left( \frac{T}{T - T_0} \right) \right]}_{\Omega(T)} \underbrace{\dot{B}^Q \frac{\dot{B}^{reformat}}{\dot{B}^{charge}}}_{I_p} \quad \varepsilon = \frac{\dot{B}^W}{\dot{B}^Q} \approx cste$$

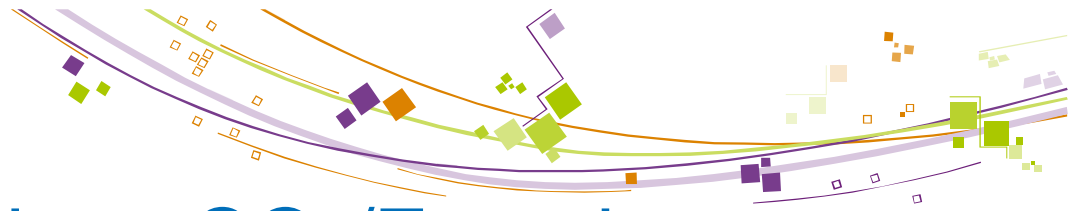
Sur le domaine de température [763 K; 823K],  $\Omega$  peut être supposé constant:

$$\Omega = 0.3975 \text{ t}_{CO_2} \cdot \text{MWh}^{-1}$$

Energie électrique :  $k_{el}^{ACV} = 0.121 \text{ t}_{CO_2} \cdot \text{MWh}^{-1}$

Energie thermique :  $k_{th}^{ACV} = 0.232 \text{ t}_{CO_2} \cdot \text{MWh}^{-1}$





# Relation mathématique CO<sub>2</sub>/Exergie

## ■ Comparaison de deux procédés de reformage catalytique

- Modifications pour le 2<sup>e</sup> procédé:

Echangeur charge - effluent: utilisation d'un échangeur à plaques Packinox

Ajout d'une boucle de recyclage au niveau de la colonne de distillation

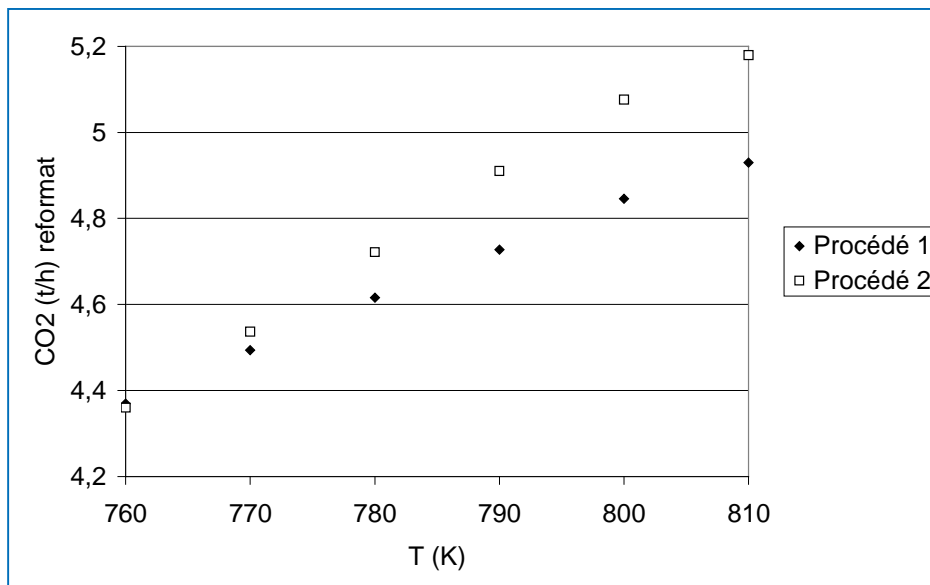
- Résultats pour le reformage:

Procédé 1:

$$\Omega_1 = 0.3975 \text{ t}_{\text{CO}_2} \cdot \text{MWh}^{-1}$$

Procédé 2:

$$\Omega_2 = 0.3999 \text{ t}_{\text{CO}_2} \cdot \text{MWh}^{-1}$$







## 4. L'indice environnemental

### ■ Mise au point d'un indice environnemental

- Objectif: comparer deux procédés à l'aide d'un indice agrégeant différentes variables liées à l'environnement
- Variables à considérer dans l'indice:
  - La qualité des produits recherchés
  - L'impact sur l'appauvrissement des ressources fossiles
  - L'impact sur le réchauffement climatique

- Formule de l'indice:

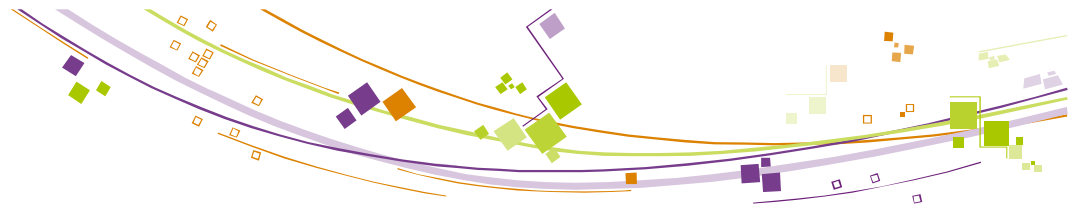
$$I_{DD} = \frac{Q_{\text{PRODUITS}}}{\dot{B}_d \dot{E}_{\text{GES}}}$$

Plus l'indice sera élevé, plus on pourra parler de procédé garantissant un développement durable

- Point délicat:

Mise au point de la variable "qualité des produits"





## 4. L'indice environnemental

### ■ Variable "qualité des produits"

- Introduction de la valeur monétaire des produits:  $\alpha_i$  en €/t
- Valeur physico-chimique des produits par rapport à une spécification souhaitée

- Expression de la qualité  $Q_{\text{PRODUITS}}$  (en €/h): 
$$Q_{\text{PRODUITS}} = \sum_i \alpha_i \dot{m}_i \frac{IO_i}{IO_i^{\text{spec}}} + \sum_j \alpha_j \dot{m}_j \frac{PCI_j}{PCI_j^{\text{spec}}}$$

- Résultats pour le reformage:

