

# 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





# Plan

---

- Introduction
- 1. Le reformage catalytique
- 2. L'exergie
- 3. Comparaison  $\text{CO}_2$  / Exergie détruite
- 4. Relation mathématique  $\text{CO}_2$  / Exergie
- Conclusion





# Introduction

---

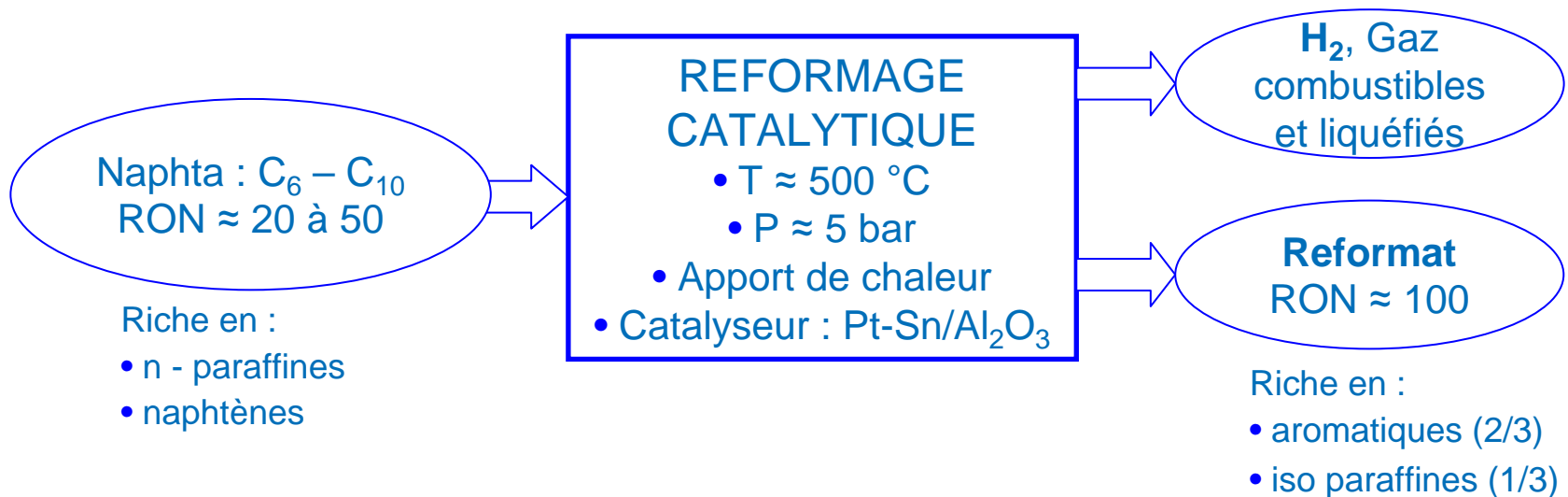
- **Comparaison/Dimensionnement d'un procédé:**
  - Données technico-économiques et sur l'impact environnemental
- **Analyse de Cycle de Vie (ACV):**
  - Outil actuel de base pour déterminer les impacts environnementaux et les émissions de Gaz à Effet de Serre (GES)
- **Etablir une méthodologie:**
  - 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)

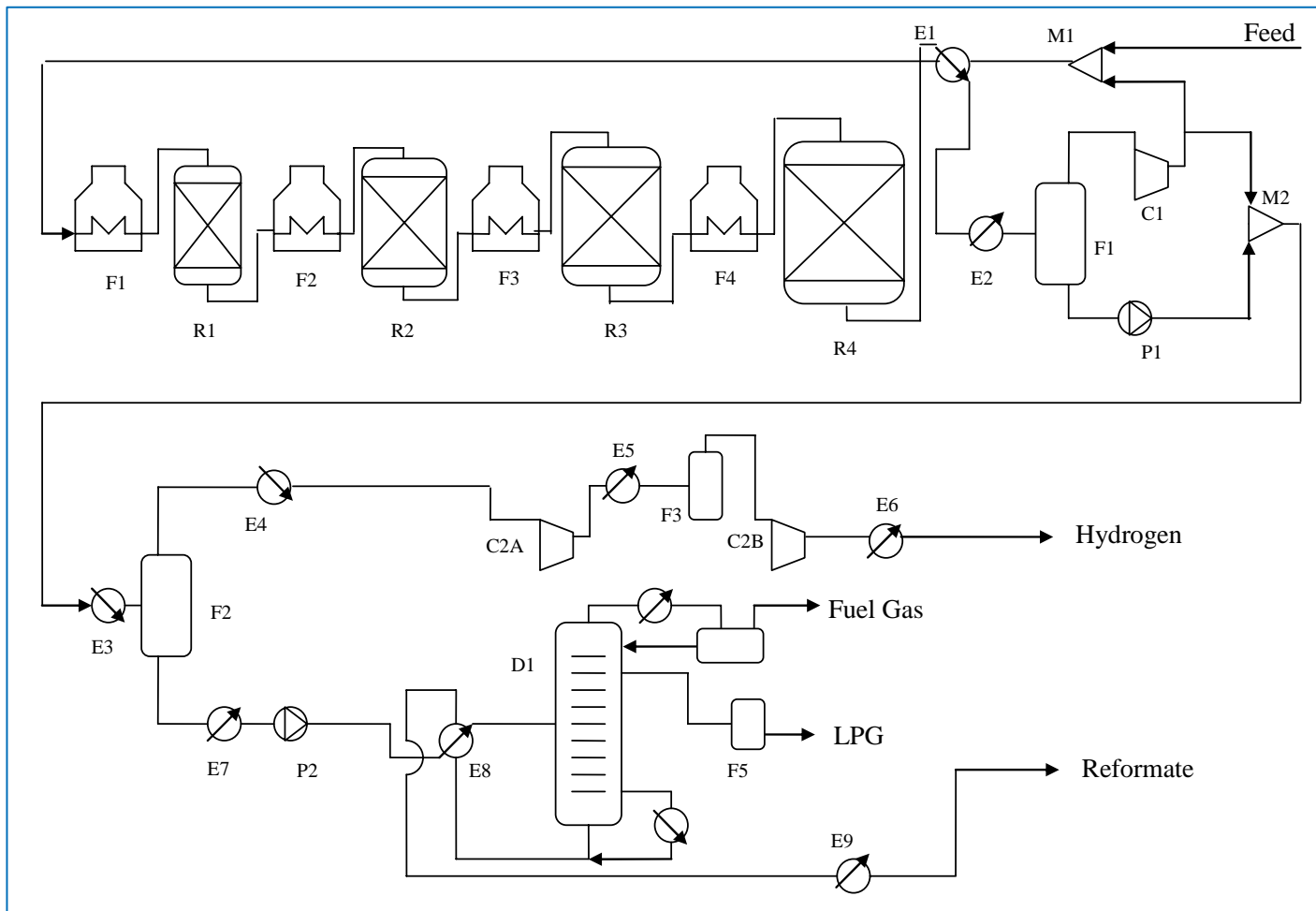


- Reformat: base pour essence à haut indice d'octane



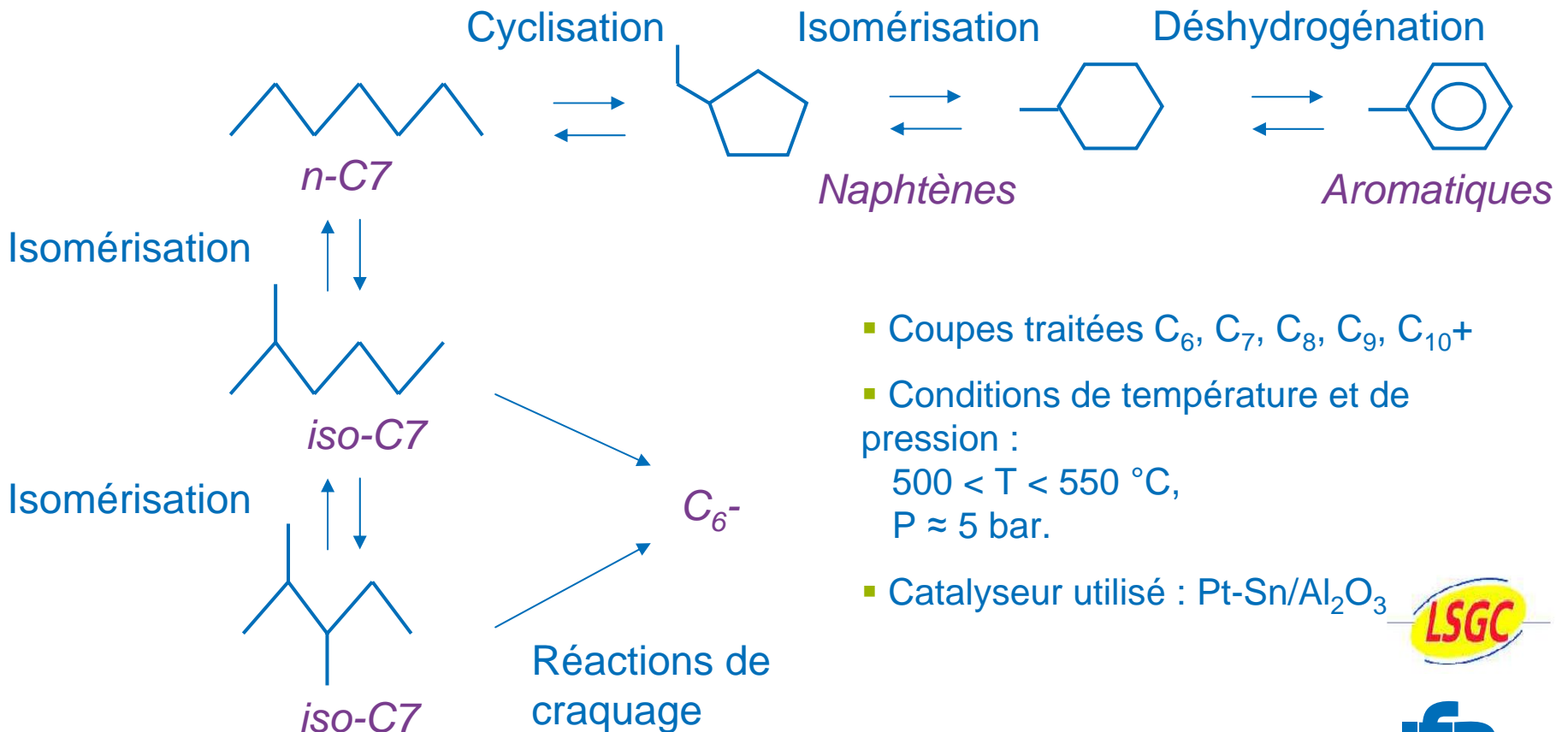
# 1. Le reformage catalytique

## ■ Schéma de procédé



# 1. Le reformage catalytique

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



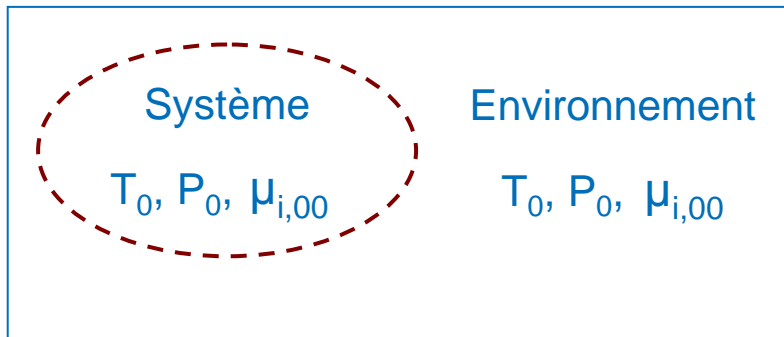
- Coupes traitées  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$ ,  $C_{10}^+$
- Conditions de température et de pression :  
 $500 < T < 550$  °C,  
 $P \approx 5$  bar.
- Catalyseur utilisé : Pt-Sn/ $Al_2O_3$



## 2. L'exergie

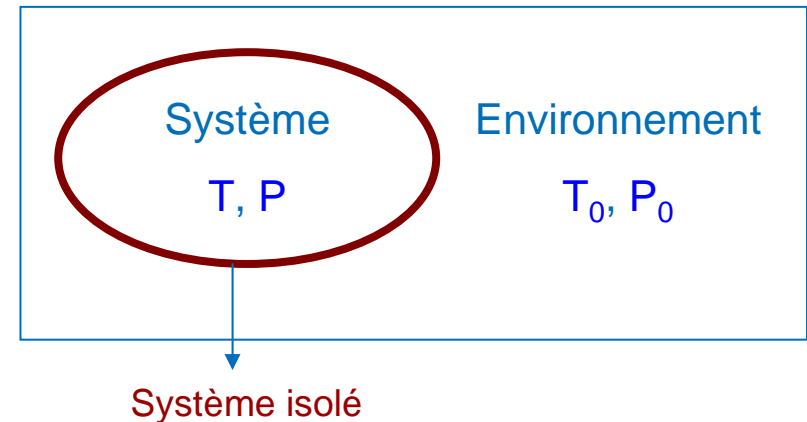
### ■ L'environnement

- 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

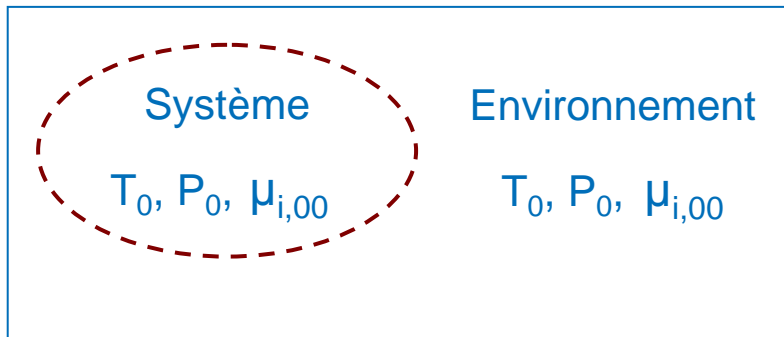
$$B_{PH} = H - T_0S - (H_0 - T_0S_0)$$



## 2. L'exergie

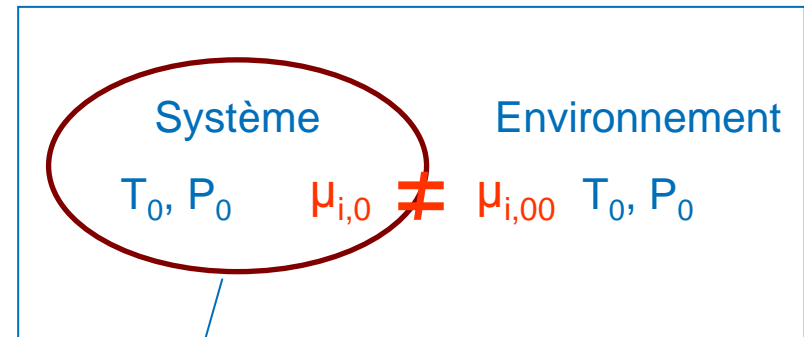
### ■ L'environnement

- 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

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





## 2. 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:  $\text{O}_2 \text{ N}_2 \text{ CO}_2 \text{ H}_2\text{O} \text{ D}_2\text{O} \text{ Ar} \text{ He} \text{ Kr} \text{ Xe}$

$$\tilde{b}_{\text{ch},i} = \tilde{b}_{\text{ch},i}^0 + RT_0 \ln x_{i0} \varphi_{i0}$$

→ cst de référence:  $\tilde{b}_{\text{ch},i}^0 = -RT_0 \ln x_{i0}$

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



## 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

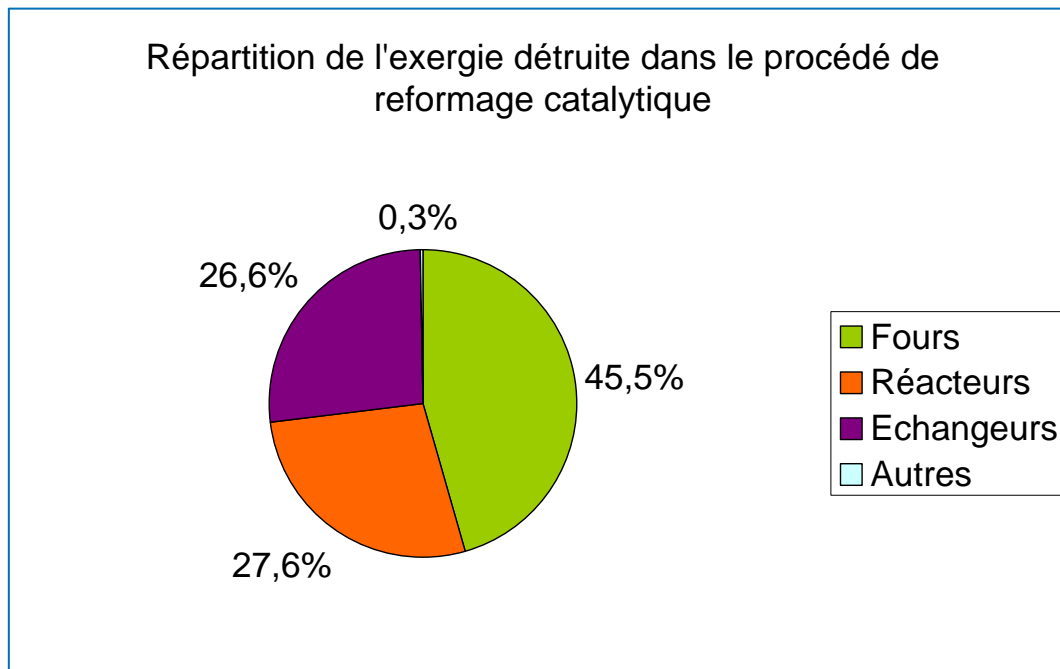
$$\sum_e \dot{W}_e + \sum_e \dot{Q}_e \left(1 - \frac{T_0}{T_e}\right) + \sum_e \dot{B}_{e,\text{mat}} = \sum_s \dot{W}_s + \sum_s \dot{Q}_s \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right) + \sum_s \dot{B}_{s,\text{mat}} + \underbrace{\dot{B}_d}_{T_0 \dot{S}_{\text{cr}}}$$



## 2. L'exergie

### ■ Analyse exergetique du reformage catalytique:

- Analyse par opération unitaire (Charge Naphta 1,  $T = 537^{\circ}\text{C}$ ):



- Exergie majoritairement détruite dans les fours par combustion des ressources fossiles
- Analyse exergetique: identification des opérations unitaires les plus irréversibles

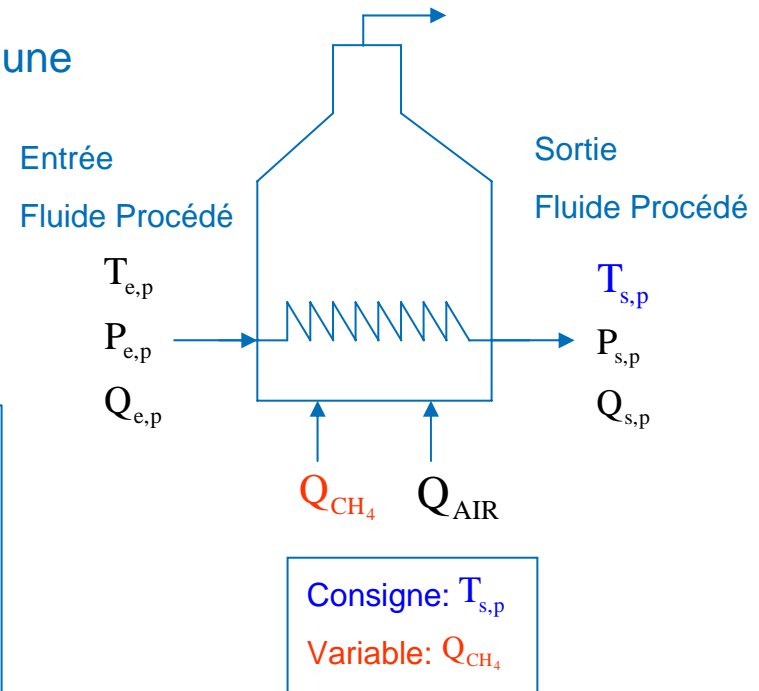
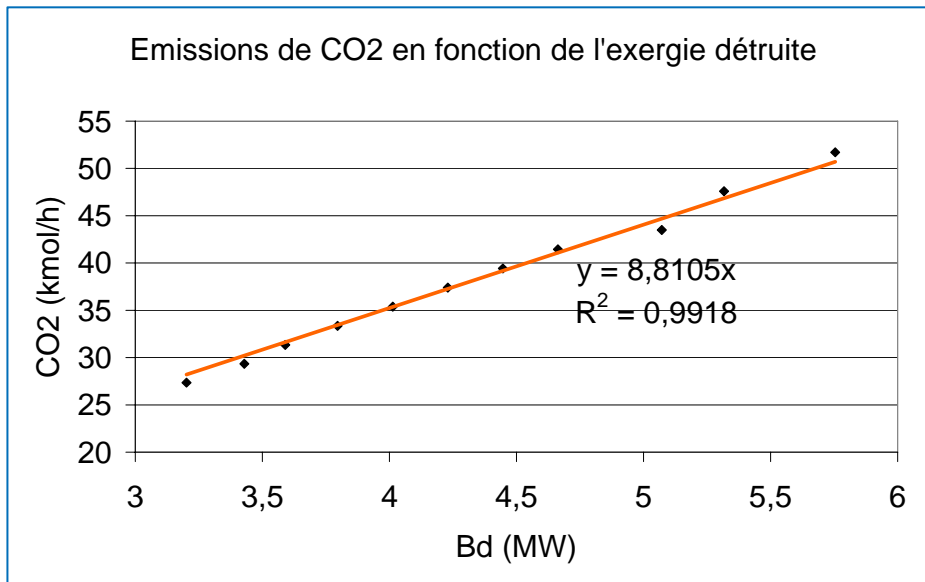


# 3. Comparaison CO<sub>2</sub>/Exergie

## ■ Le four

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

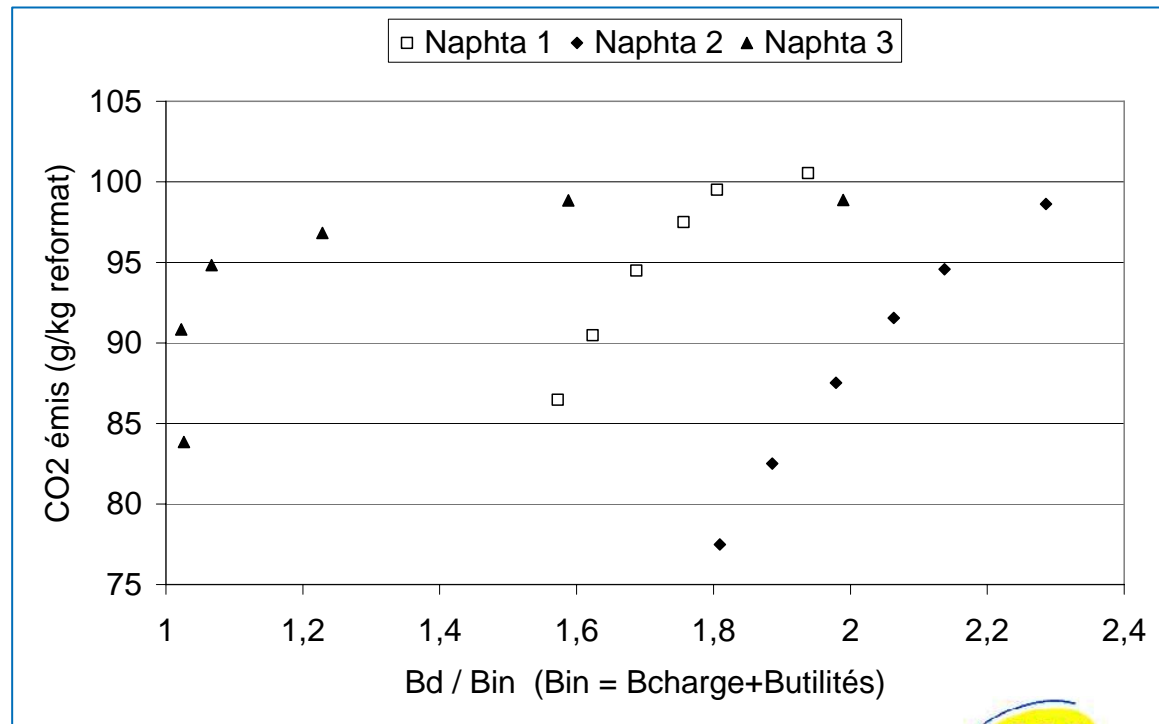
## ■ Résultats pour le four



# 3. Comparaison CO<sub>2</sub>/Exergie

## ■ 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 change en fonction de la charge



# 4. Relation mathématique 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]:

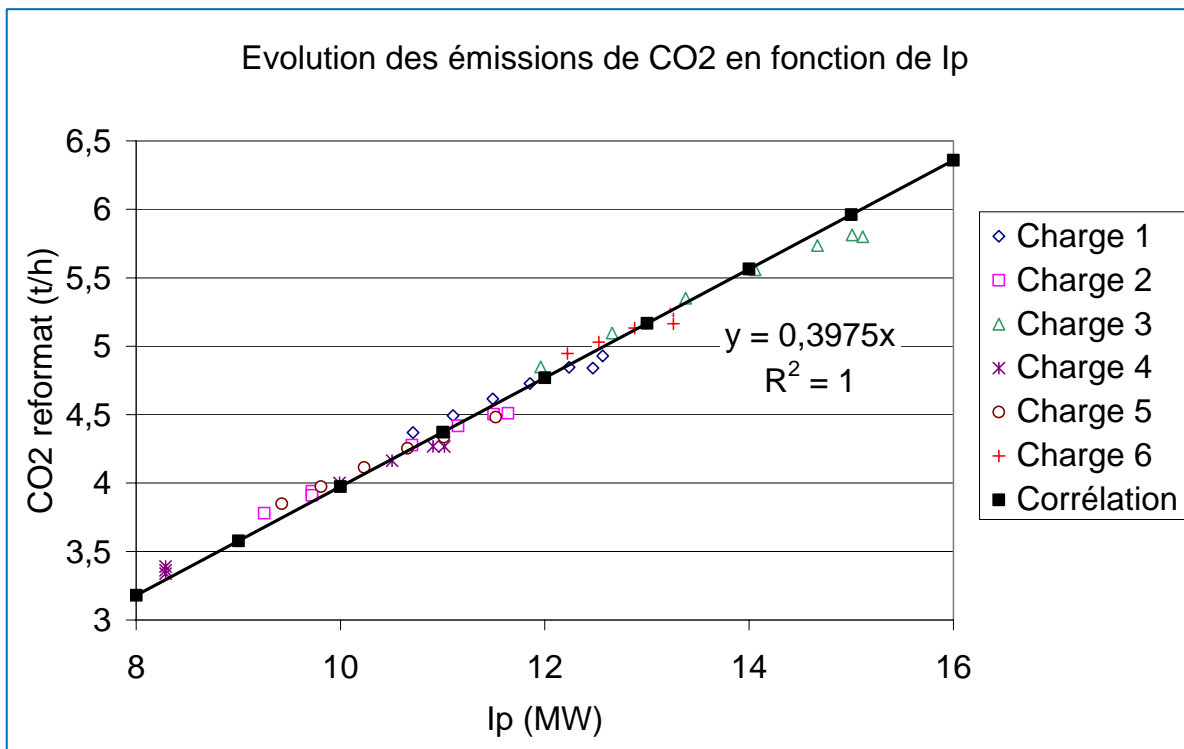
$$\Omega = 0.3975 \text{ t}_{\text{CO}_2} \cdot \text{MWh}^{-1}$$



# 4. Relation mathématique 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

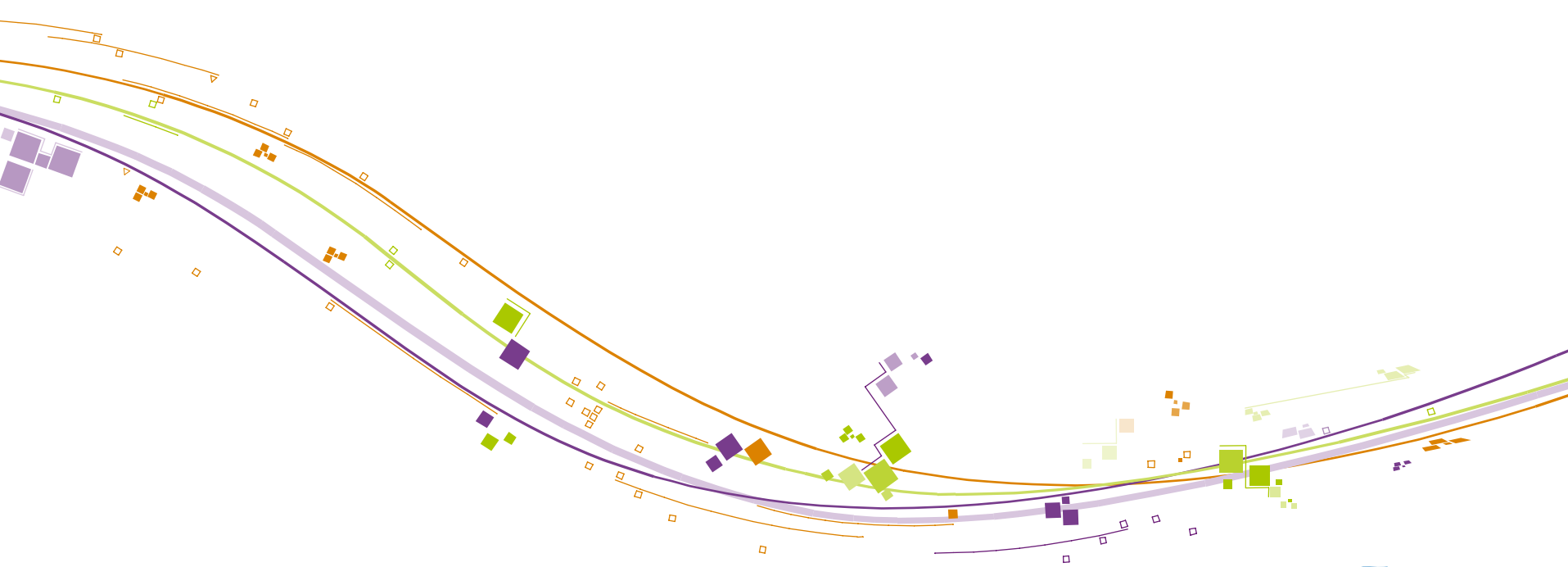
---

- Pas de lien quantitatif universel entre les émissions de CO<sub>2</sub> et l'exergie détruite
- 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



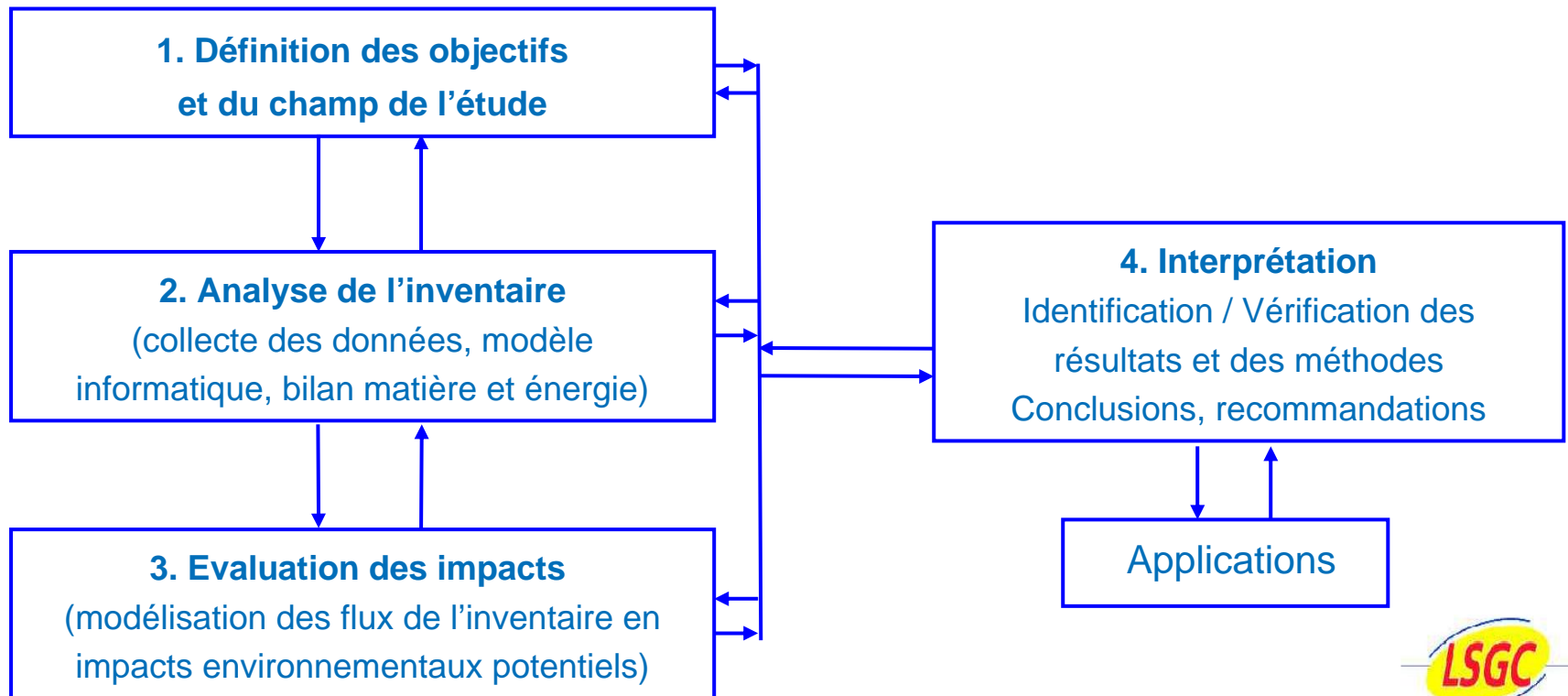


# Merci de votre attention!



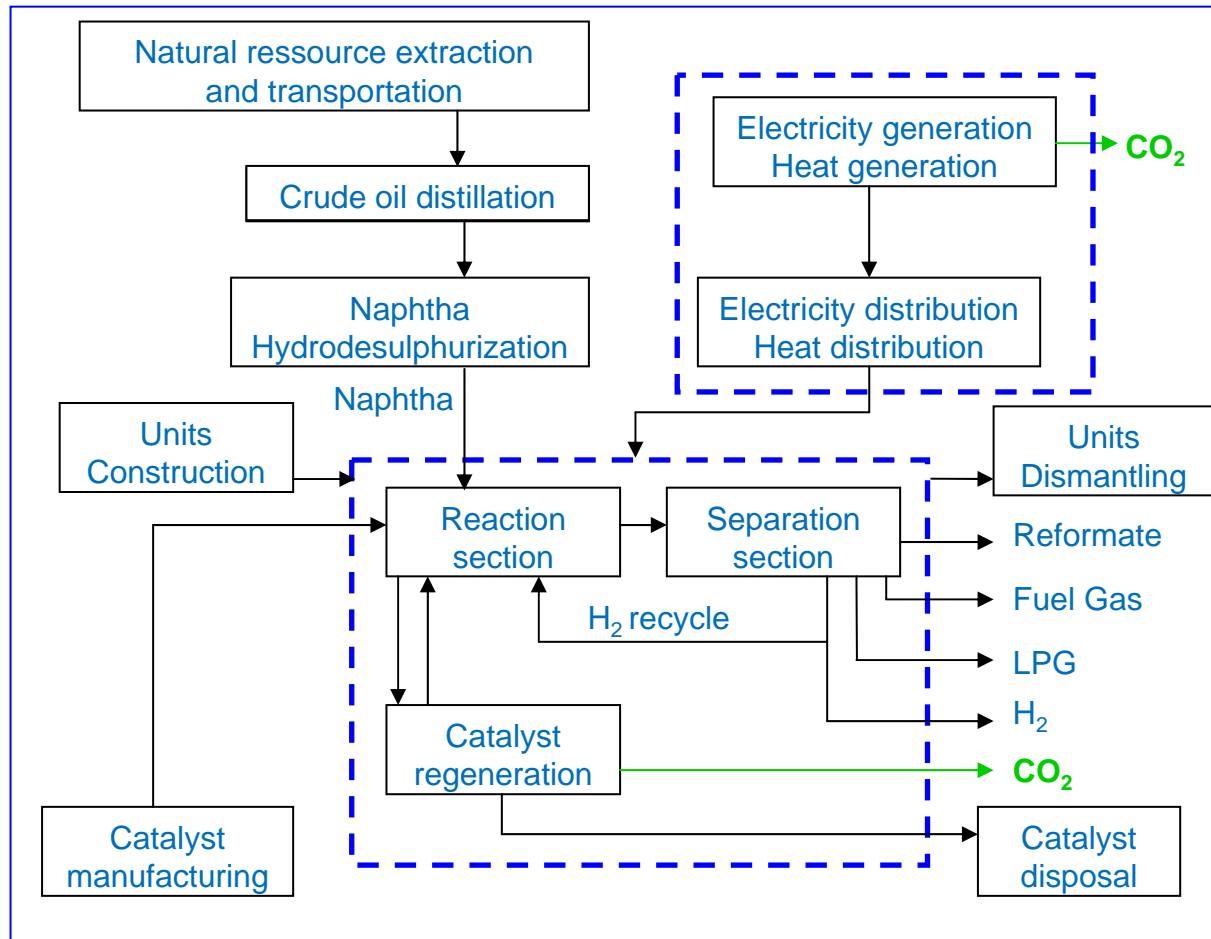
# 1. L'Analyse de Cycle de Vie

## ■ Structure de l'ACV



# 1. L'Analyse de Cycle de Vie

## ■ Frontières de l'ACV



--- : ACV



# 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

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

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

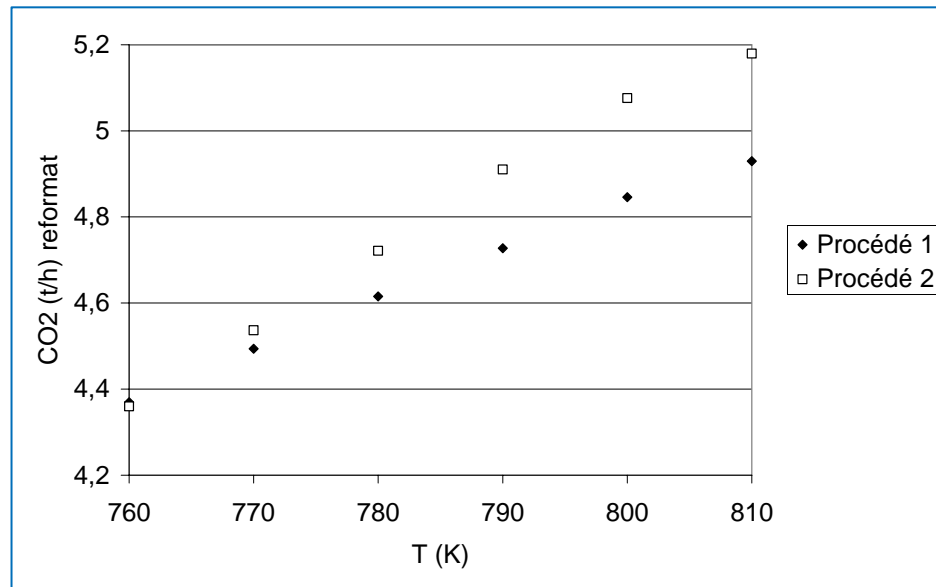
- Résultats pour le reformage:

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:

