

ACV d'un procédé pétrolier couplée à l'analyse exergétique

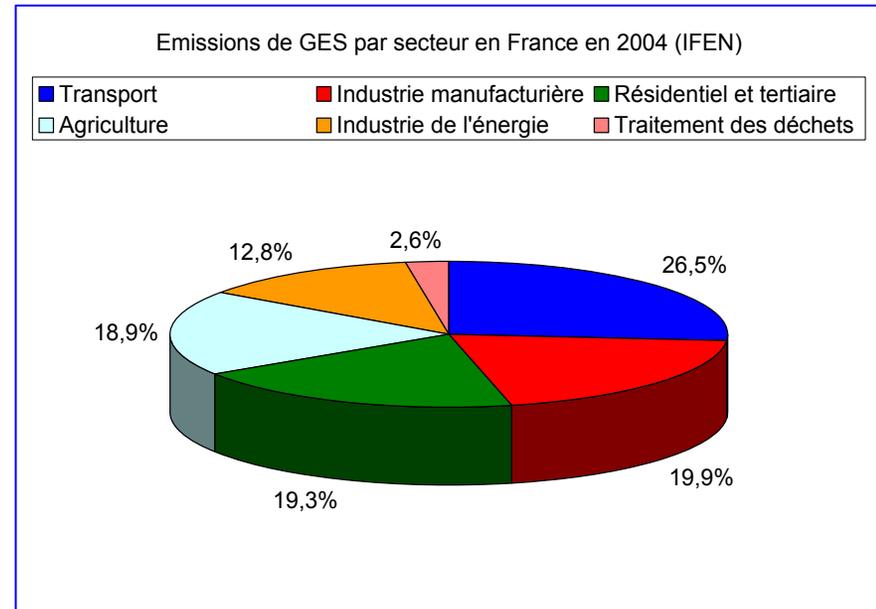
J.F. Portha

Introduction

- Dimensionnement d'un procédé:
 - données technico-économiques
 - impact environnemental
- Changement climatique (émissions de GES)
- Procédés de raffinage et de pétrochimie responsables d'une partie des émissions GES
- Efforts importants déjà réalisés par l'industrie pétrolière

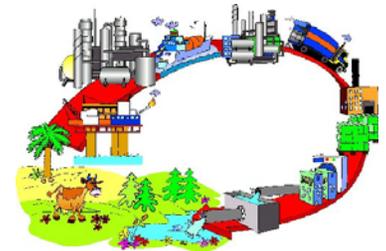
- Importance de prendre en compte tous les impacts (appauvrissement en ressources, occupation des terres, acidification, eutrophisation, toxicité, couche d'ozone...)

 Analyse d'éco-efficience: ACV



Introduction

- Etapes de la méthodologie suivie:
 - calcul des flux de matière et des flux énergétiques à partir de la modélisation du procédé
 - calcul des impacts environnementaux par ACV
 - réalisation de l'analyse exergétique
 - étude de l'apport de l'exergie
- Comparaison de procédés du point de vue:
 - impact environnemental
 - efficacité énergétique



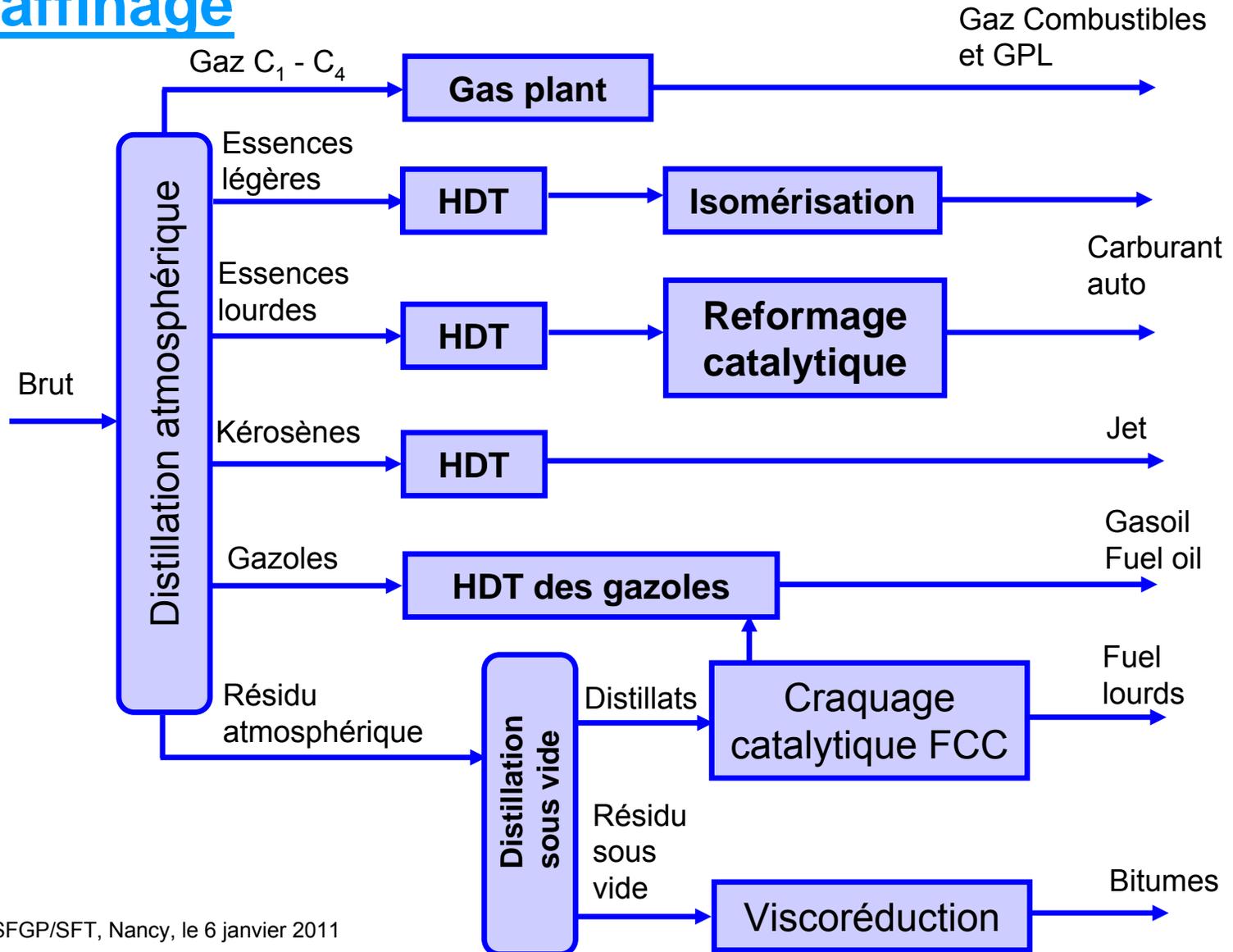
Plan

- ❖ Introduction
- ❖ Présentation et modélisation du procédé
- ❖ L'analyse de cycle de vie - Résultats
- ❖ Apport de l'exergie - Résultats
- ❖ Conclusion

❖ Présentation et modélisation du procédé

- Pourquoi le reformage catalytique?
 - représentatif par ses opérations unitaires de l'industrie pétrolière
 - émissions de GES directes et indirectes

Le raffinage



Présentation du procédé

- Procédé régénératif continu IFP (CCR: continuous catalytic reforming)
- Objectif du procédé: améliorer l'indice d'octane de la charge

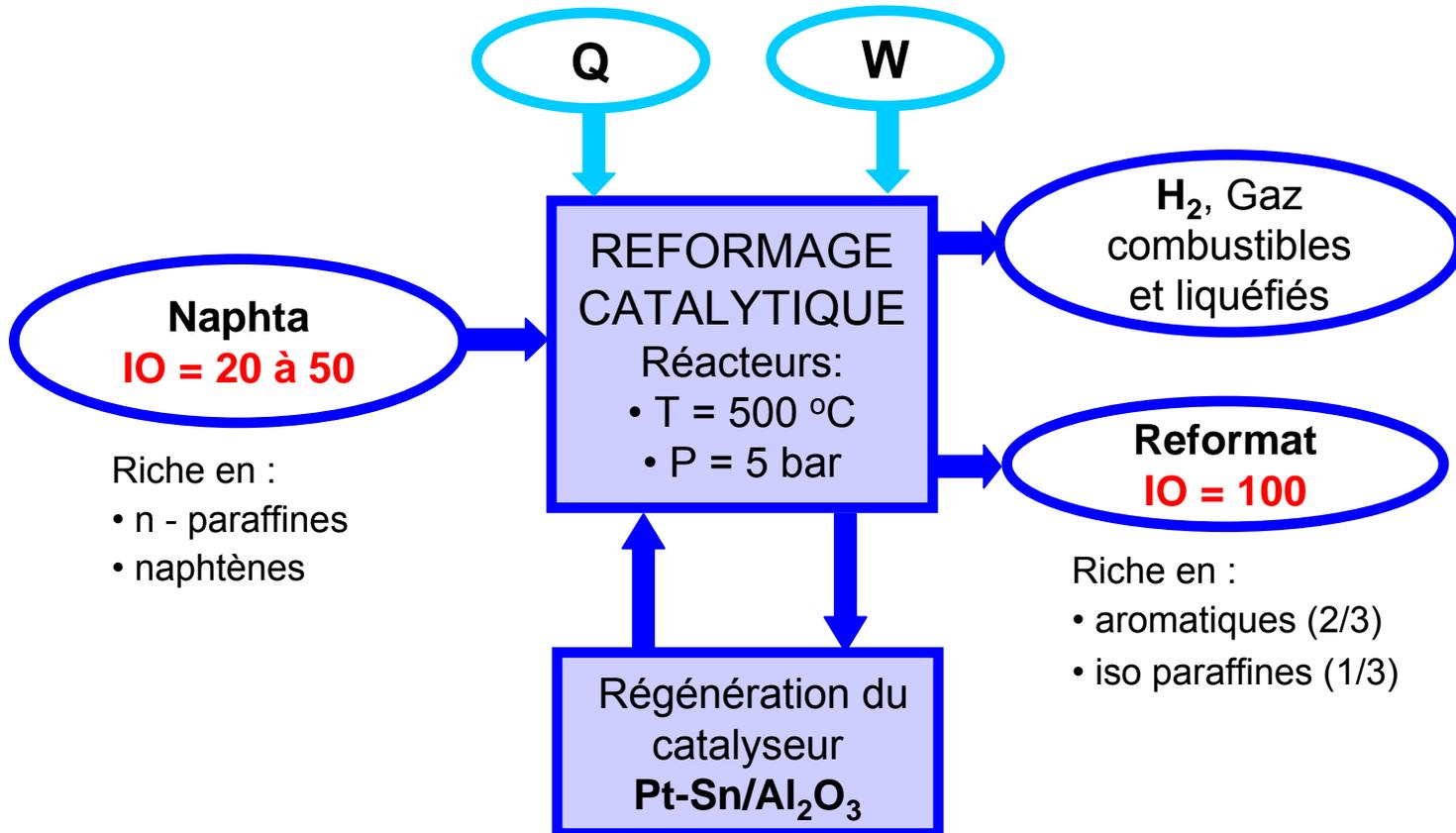
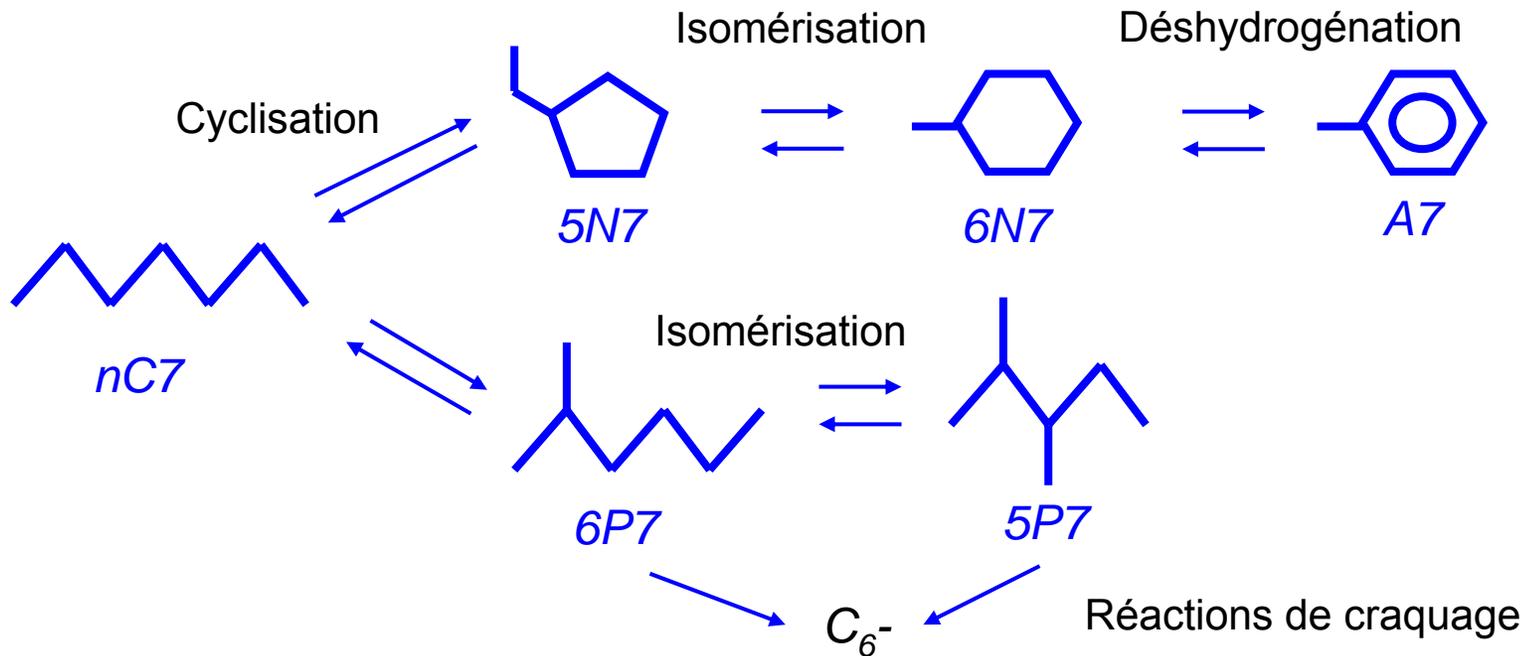


Schéma réactionnel et équilibres L/V

➤ Modèle cinétique : (Marin et Froment, 1982 - Van Trimont et al., 1988)



➤ Modèle thermodynamique : Grayson-Streed

Schéma de procédé

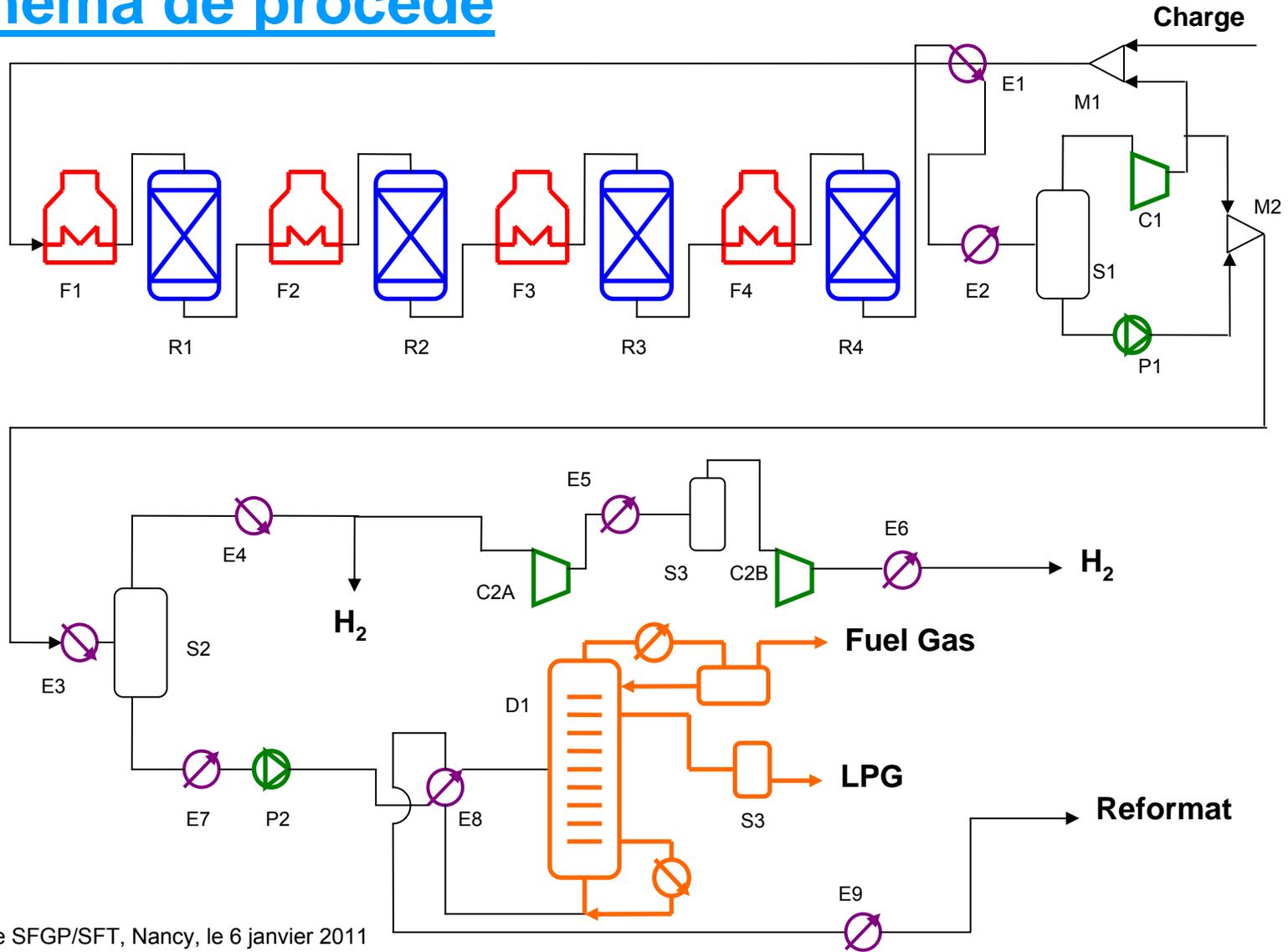
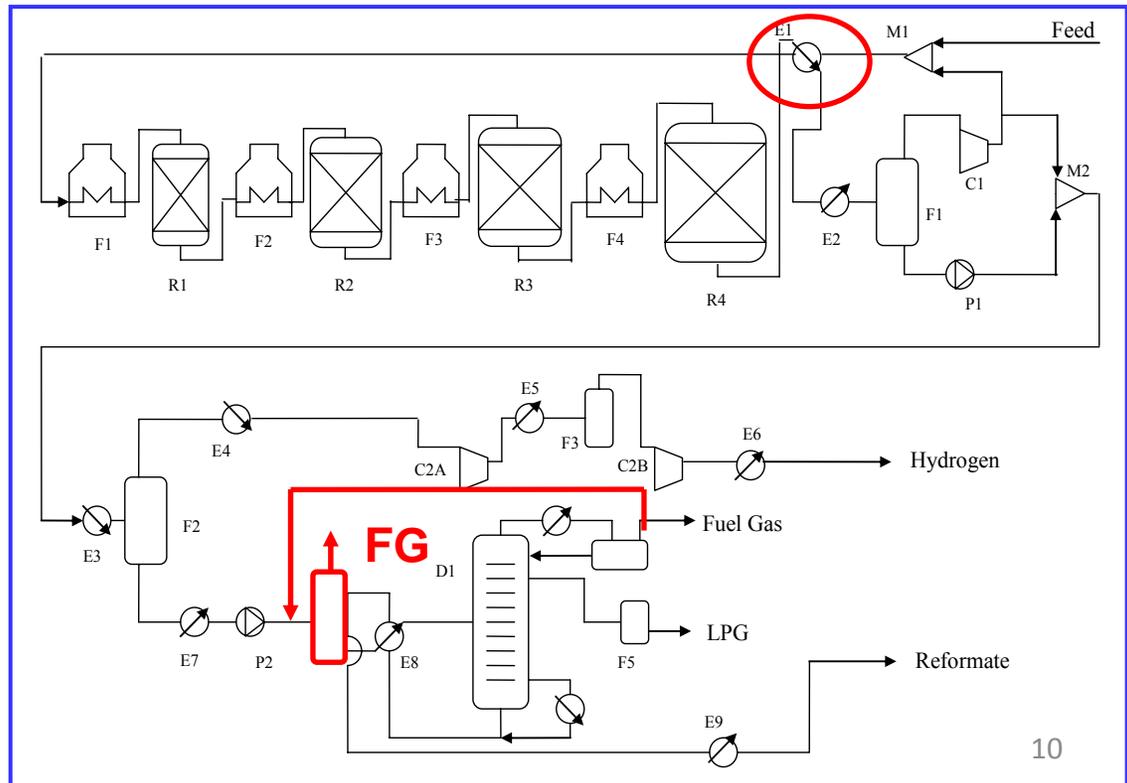


Schéma de procédé

- Procédé 1 = procédé de base décrit précédemment
- Procédé 2 = Procédé 1 + deux modifications:
 - remplacement de E1 par un échangeur haute performance
 - ajout d'une boucle de recyclage pour augmenter les LPG



❖ L'analyse de cycle de vie - Résultats

- Pourquoi l'ACV?
 - Méthode standardisée
 - Prise en compte de tous les impacts environnementaux

Structure de l'ACV

➤ Cadre de l'étude

Unité fonctionnelle: produire 1 kg/h de reformat
 Comparaison de deux versions du procédé
 Phases de construction et de démantèlement négligeables (*Lombardi, 2003*)

➤ Inventaire du cycle de vie

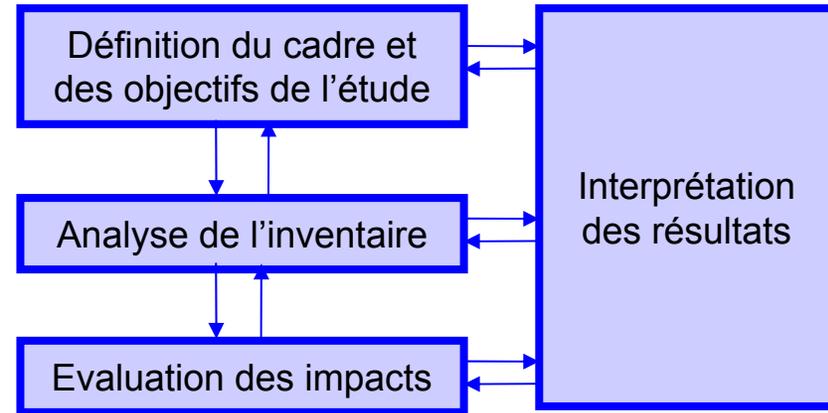
Collecte des données (flux de matière) par modélisation/simulation du procédé
 Travail : électricité produite en France/ Energie thermique: fours au gaz naturel

➤ Evaluation des impacts

Méthode: Eco-indicateur 99 (*Goedkoop, 2000*)
 Exemple d'impact: le réchauffement climatique
 Indicateur d'impact utilisé: PRG
 Emissions de GES directes et indirectes

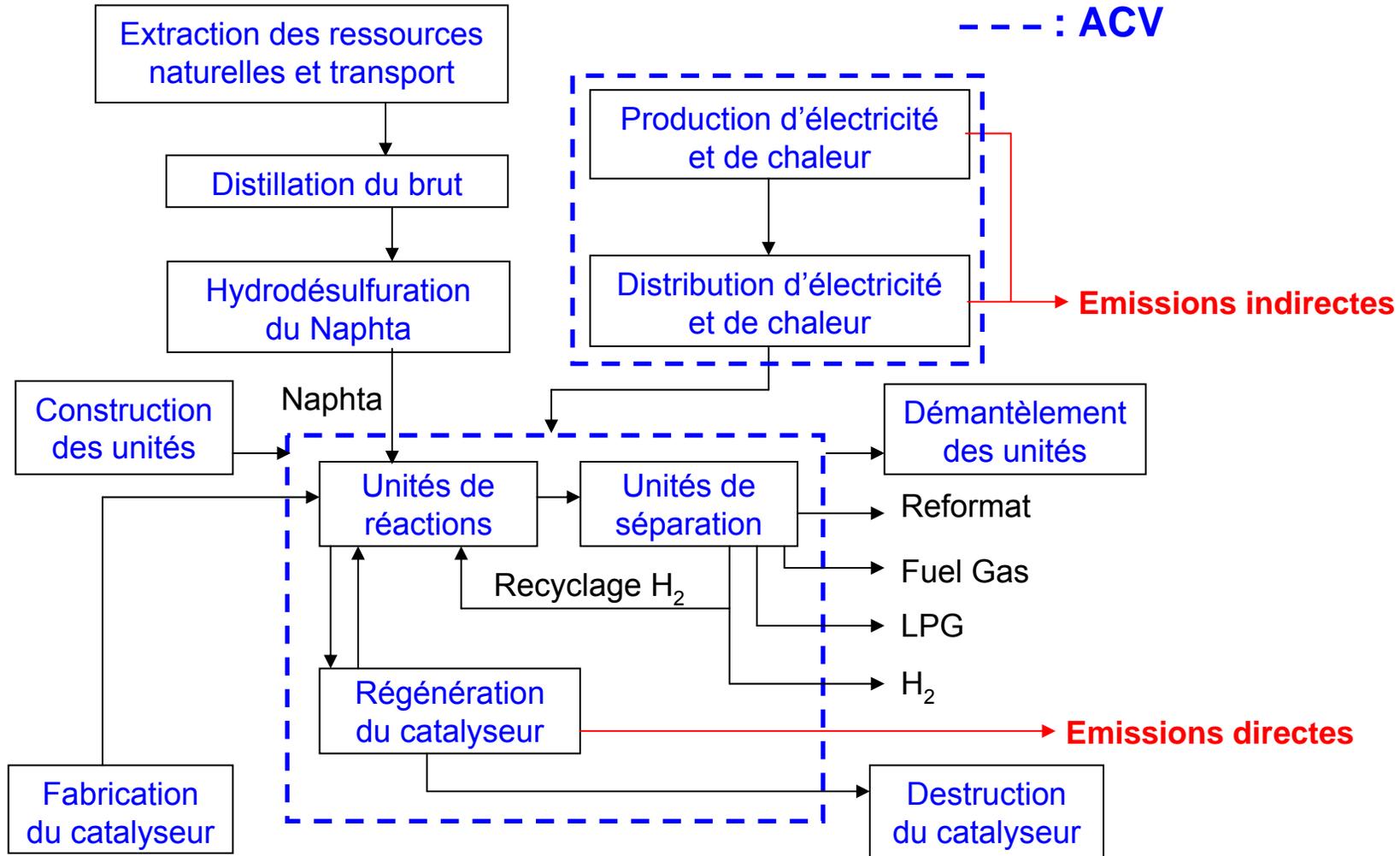
➤ Interprétation des résultats

Mode d'allocation des co-produits



GES	PRG ₁₀₀ (g _{eq} CO ₂)
CO ₂	1
CH ₄	25
N ₂ O	298

Frontières de l'ACV (phase d'opération)



Résultats de l'ACV

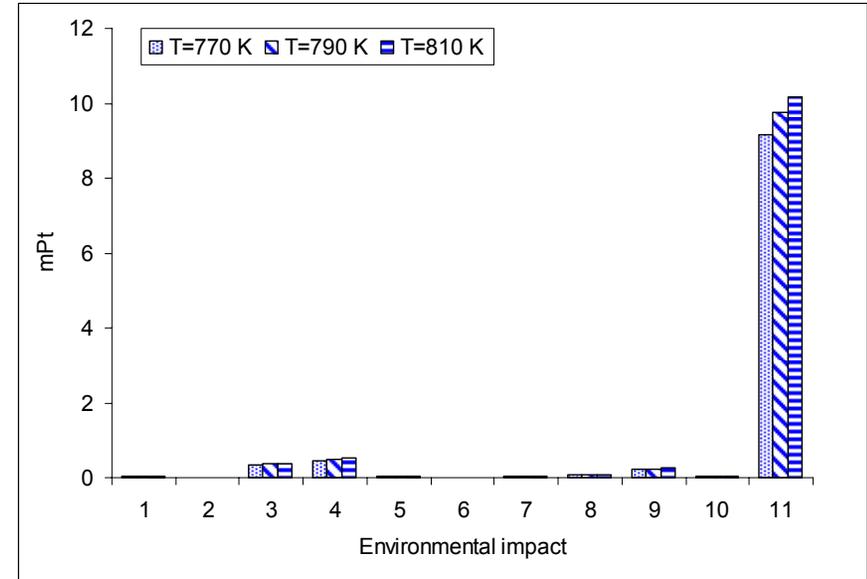
➤ Principaux impacts :

- Résultats normalisés en « milli eco-indicateurs points (mPt)»

➤ Influence de la température :

- Diminution de la température diminue l'impact
- Mais une température relativement élevée est nécessaire pour atteindre la spécification sur l'indice d'octane
- Température: compromis à trouver entre I.O. et I.E.

T (K)	770	790	810
I.E. (mPt)	10.37	11.07	11.51
I.O.	88.3	92.7	96.4



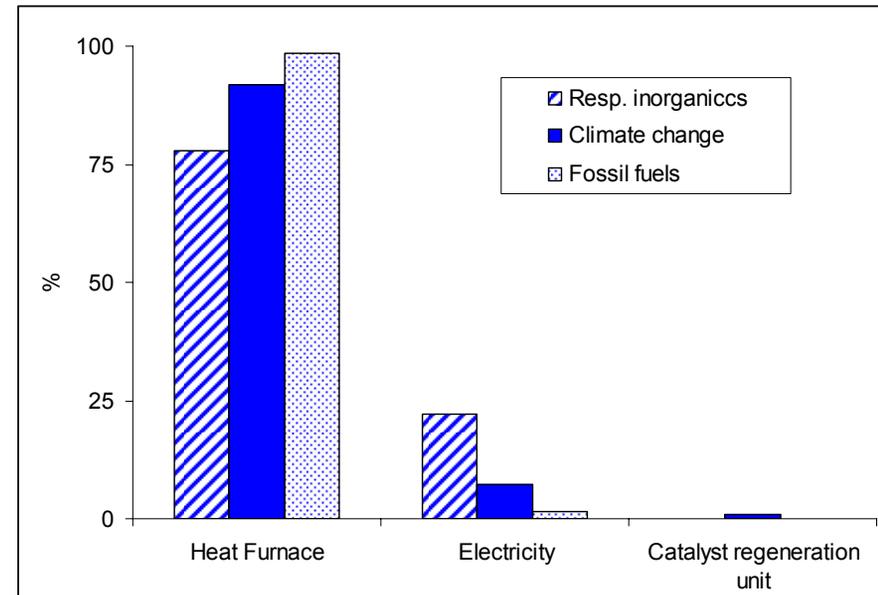
(Procédé 1, naphta 1, allocation massique)

Number	Impact category
1	Carcinogens
2	Respiratory organics
3	Respiratory inorganics
4	Climate change
5	Radiation
6	Ozone layer depletion
7	Ecotoxicity
8	Acidification /Eutrophication
9	Land use
10	Minerals
11	Fossil fuels

Résultats de l'ACV

➤ Répartition des 3 principaux impacts par opération unitaire :

- Fours: 77 à 98 % de l'I.E.
- Electricité: 2 à 22 %
- Unité de régénération du catalyseur: 0.8 % de l'impact changement climatique



(Procédé 1, T=810 K, naphta 1, allocation massique)

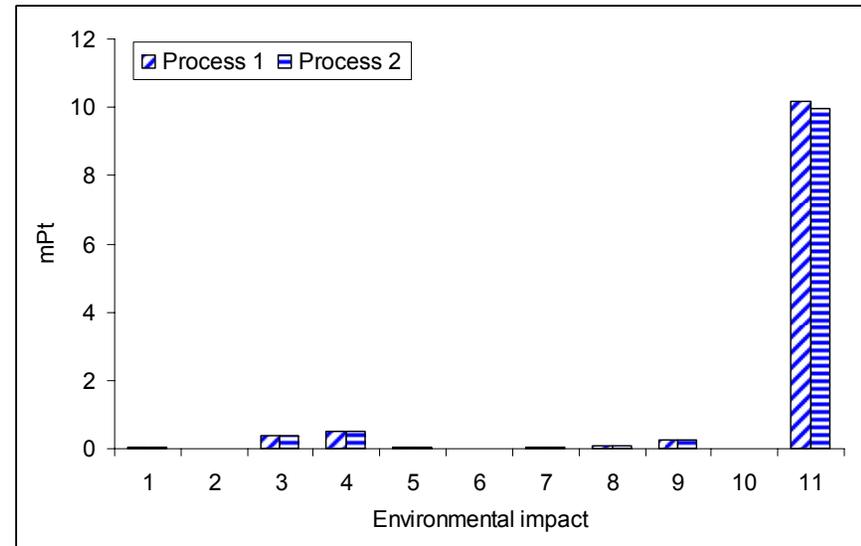
Résultats de l'ACV

➤ Influence du procédé :

- Résultats normalisés en « milli eco-indicateurs points (mPt)»
- Le procédé 2 présente un impact environnemental inférieur

➤ Mais :

- Spécification / Nature des co-produits?
Relation avec l'unité fonctionnelle
- Degré d'irréversibilité des transformations du procédé?



(T=810 K, naphta 1, allocation massique)

Number	Impact category
1	Carcinogens
2	Respiratory organics
3	Respiratory inorganics
4	Climate change
5	Radiation
6	Ozone layer depletion
7	Ecotoxicity
8	Acidification /Eutrophication
9	Land use
10	Minerals
11	Fossil fuels

❖ Apport de l'exergie - Résultats

- Pourquoi l'exergie?
 - Exergie définie par rapport à l'environnement
 - Prise en compte des irréversibilités thermodynamiques
 - Exergie détruite a été utilisée en tant qu'impact dans une ACV exergétique (*Cornelissen, 1997*)

Notion d'exergie

➤ Non équivalence du travail et de la chaleur

Le premier principe postule l'équivalence des différentes formes d'énergie. Mais pour un ingénieur, un travail possède une plus grande valeur qu'une chaleur.

➤ Notion de qualité d'énergie



Pour une transformation réversible avec $Q=100\text{J}$:	
$T=100\text{ °C}$	$W=20\text{ J}$
$T=1000\text{ °C}$	$W=77\text{ J}$

➔ Une énergie thermique de température élevée peut fournir un plus grand travail

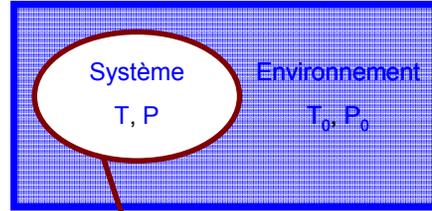
Travail produit W correspond à l'exergie du flux thermique Q

➤ Définition de l'exergie

L'exergie correspond à la fraction maximale mécanisable de l'énergie.

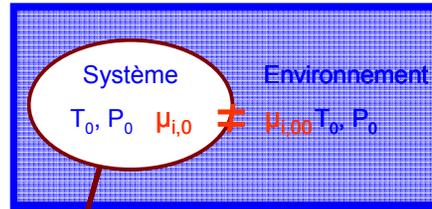
Notion d'exergie

➤ Exergie physique :



Système isolé

➤ Exergie chimique :



Système fermé

$$B_{PH} = H - T_0 S - (H_0 - T_0 S_0)$$

$$T_0 = 25 \text{ °C}, \quad P_0 = 1 \text{ atm}$$

$$B_{CH} = \sum_i n_i (\mu_{i0} - \mu_{i00}) = \sum_i n_i \bar{b}_{ch,i}$$

$$\bar{b}_{ch,i} = \bar{b}_{ch,i}^0 + RT_0 \ln(x_{i0} \varphi_{i0})$$

Définition d'un environnement de référence (*Szargut, 1988*)

- Molécule de référence : $\bar{b}_{ch,i}^0 = -RT_0 \ln(x_{i00})$

Atmosphère: $O_2 \ N_2 \ CO_2 \ H_2O \ D_2O \ Ar \ He \ Kr \ Xe$

- Molécule quelconque : $v_i \bar{b}_{ch,i}^0 = \Delta_r G^0 - \sum_{j \neq i} v_j \bar{b}_{ch,j}^0$

Réaction virtuelle: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

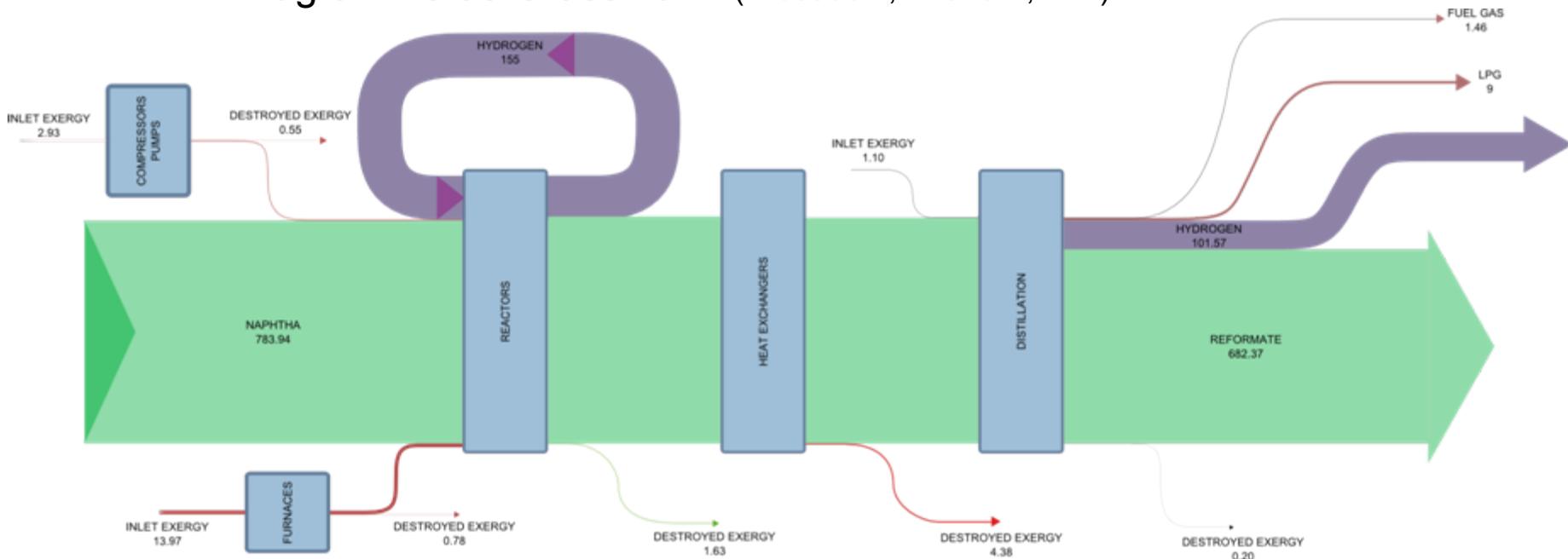
Analyse exergetique

- Bilan exergetique appliqué à un système ouvert en régime permanent

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

- Rendement exergetique (*Kotas, 1995*) $\psi = \frac{\dot{B}_{1,mat}^{pot\ principal}}{\sum \dot{B}_i}$ $\psi = 85.1\%$

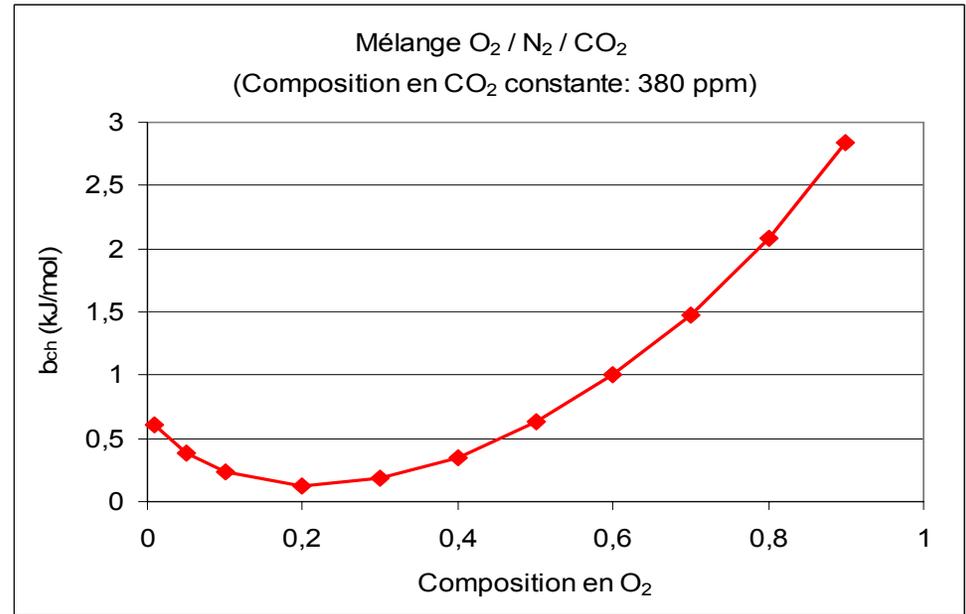
- Diagramme de Grassmann (Procédé 1, T=810 K, MW)



Quel lien entre impact environnemental et exergie?

	PRG ₁₀₀	$\bar{b}_{ch,i}^0$ (kJ.mol ⁻¹)
CO ₂ (g)	1	19.9
CH ₄ (g)	25	831.6
N ₂ O (g)	298	106.9

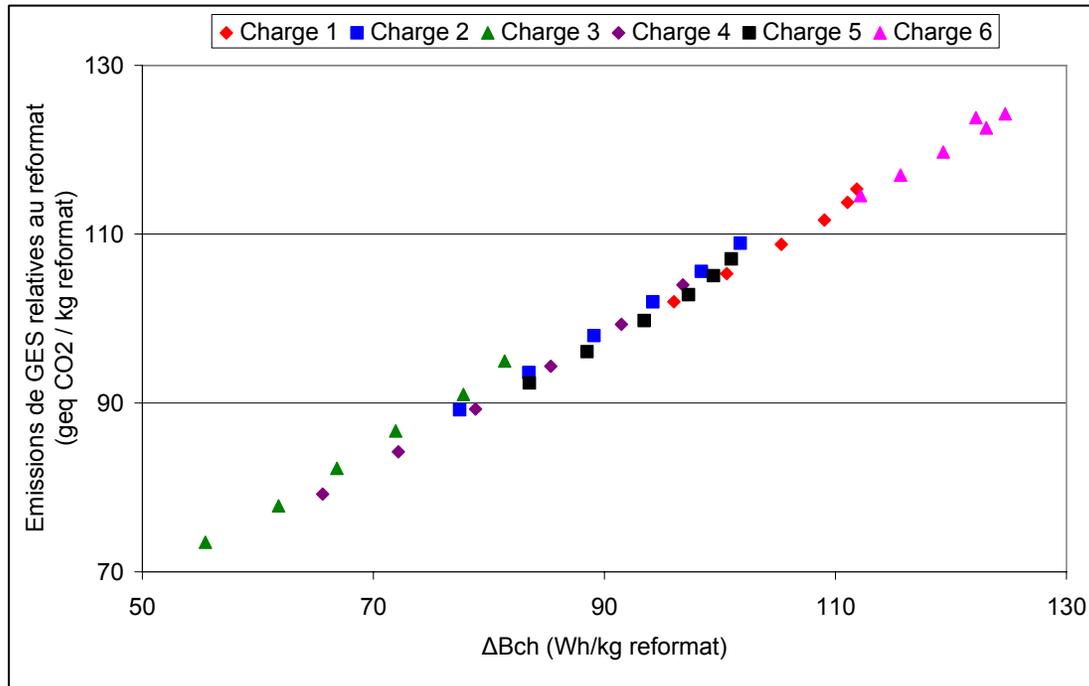
➤ Pas de lien entre indicateur d'impact et exergie standard



- L'exergie d'un flux de matière est une mesure de la perturbation de ce flux sur l'environnement
- Intéressant pour les émissions polluantes d'un procédé
- Pour un produit, il faudrait connaître son utilisation

Quel lien entre impact environnemental et exergie?

➤ Tracé émissions de GES = $f(\Delta B_{ch})$



Emissions de GES



Exergie des utilités
(fours)



ΔB_{ch}

- Objectif du procédé: transformer chimiquement les molécules
- Lien linéaire, indépendant de la charge et des conditions de (T,P) entre émissions de GES et ΔB_{ch}
- Comparaison de procédés: le seul calcul de ΔB_{ch} donne une information relative sur l'impact

Exergie et mode d'allocation

➤ Influence du mode d'allocation des co-produits:

- Résultats proches pour les allocations énergétiques et exergétiques
- Méthode des impacts évités: économie d'émissions de GES par rapport au procédé de reformage du méthane

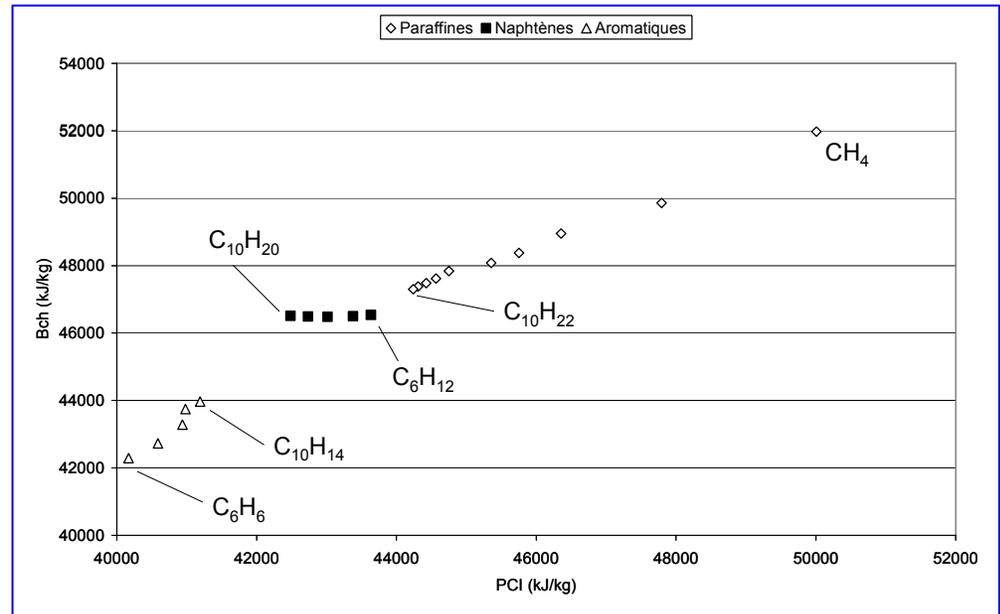
Procédé 1, Naphta 1, T = 810 K

Allocation	Emissions GES (g _{eq} CO ₂ .kg ref ⁻¹)
massique	123.2
énergétique	116.8
exergétique	115.1
substitution	-745.5

Exergie et spécification des co-produits

➤ Exergie et spécifications:

- Pas de lien entre l'exergie molaire d'un mélange et son indice d'octane
- Lien entre exergie chimique et PCI mais pas pour toutes les molécules



➤ Indice de qualité

- Définition d'un indicateur plus général basé sur les propriétés physico-chimiques et sur la valeur économique des produits (*Portha et al., 2010*)

$$I_q = \sum_i \alpha_i m_i \frac{Spec_i}{Spec_i^R}$$

→ Spécification

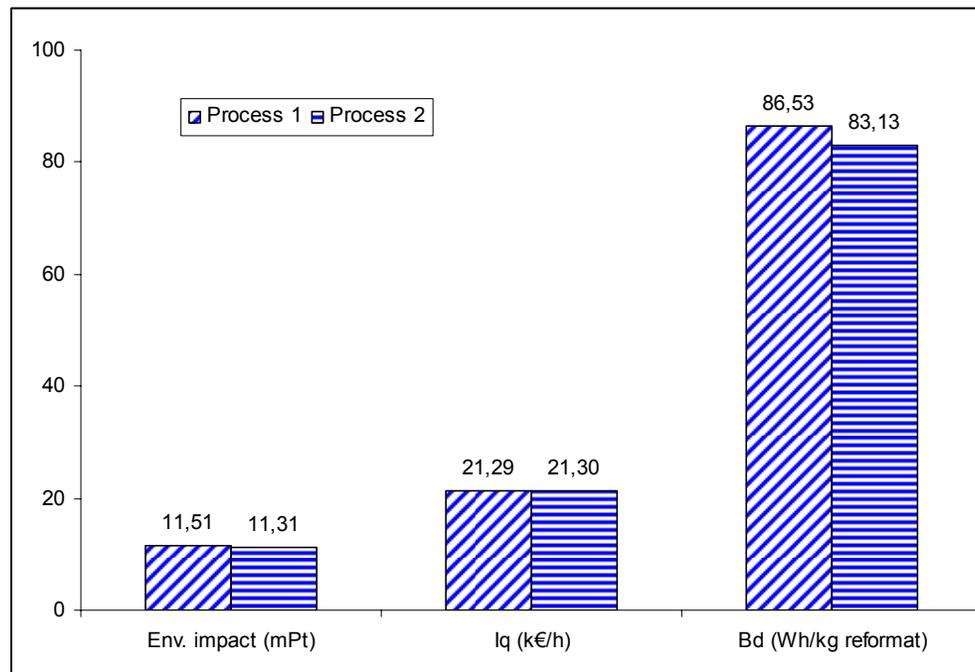
→ Spécification à atteindre

→ Flux de matière i (t.h⁻¹)

→ Valeur économique (€.t⁻¹)

Apport de l'exergie: comparaison des procédés

- Exergie détruite a été utilisée en tant qu'impact dans une ACV exergétique: mesure de l'appauvrissement en ressources naturelles (*Cornelissen, 1997*)



- Sur ces critères, le procédé 2 présente de meilleures performances que le procédé 1
- Mais d'autres critères peuvent influencer le choix



Conclusion

Conclusion

- Couplage modèle du procédé (cinétique, thermodynamique...) / ACV
- Couplage ACV / exergie
- Apport de l'exergie:
 - intégration thermique du procédé (analyse exergétique),
 - mesure de la perturbation sur l'environnement induite par un rejet (exergie chimique),
 - comparaison relative des points de fonctionnement d'un procédé possible (linéarité entre la variation d'exergie chimique et les émissions de GES),
 - quantification de l'appauvrissement des ressources (exergie détruite),
 - allocation des co-produits.
- Comparaison de deux procédés physico-chimiques par des indicateurs

Perspectives

- Minimisation d'un paramètre global (impact env., facteur de qualité, exergie détruite) dans certaines opérations unitaires (réacteurs) en optimisant les conditions (T,P)

- Application de la méthodologie à d'autres procédés:
 - production directe de GES importante (craquage catalytique)
 - procédés non thermiques producteurs de GES (fermentation des sucres)

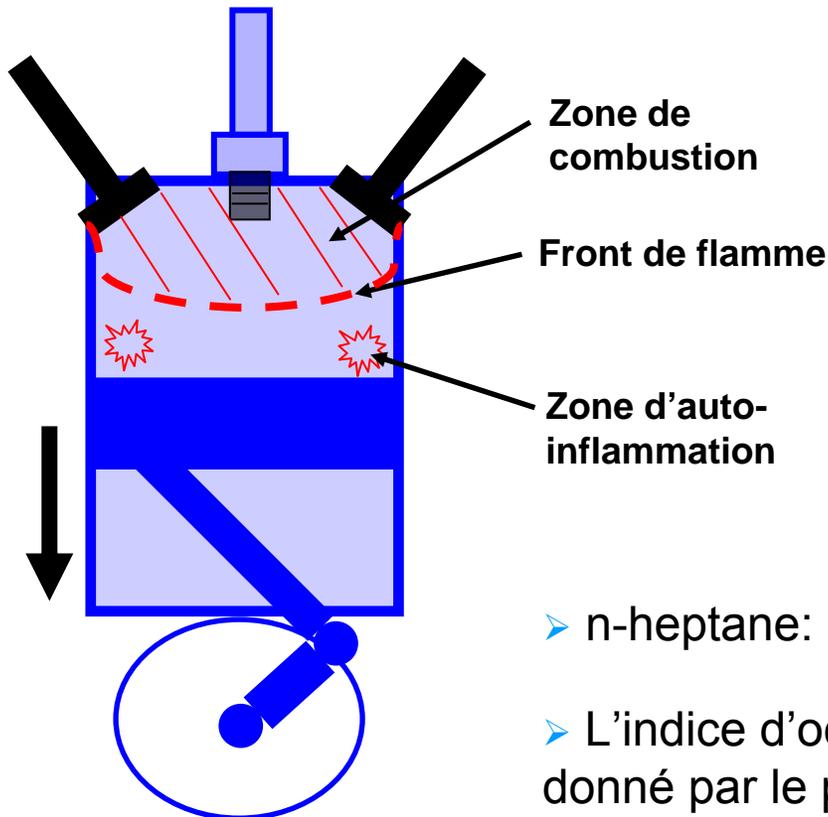


Merci de votre attention!

Bonne année 2011

L'indice d'octane

- L'indice d'octane caractérise l'aptitude d'un carburant à brûler correctement, c'est-à-dire sans auto inflammation



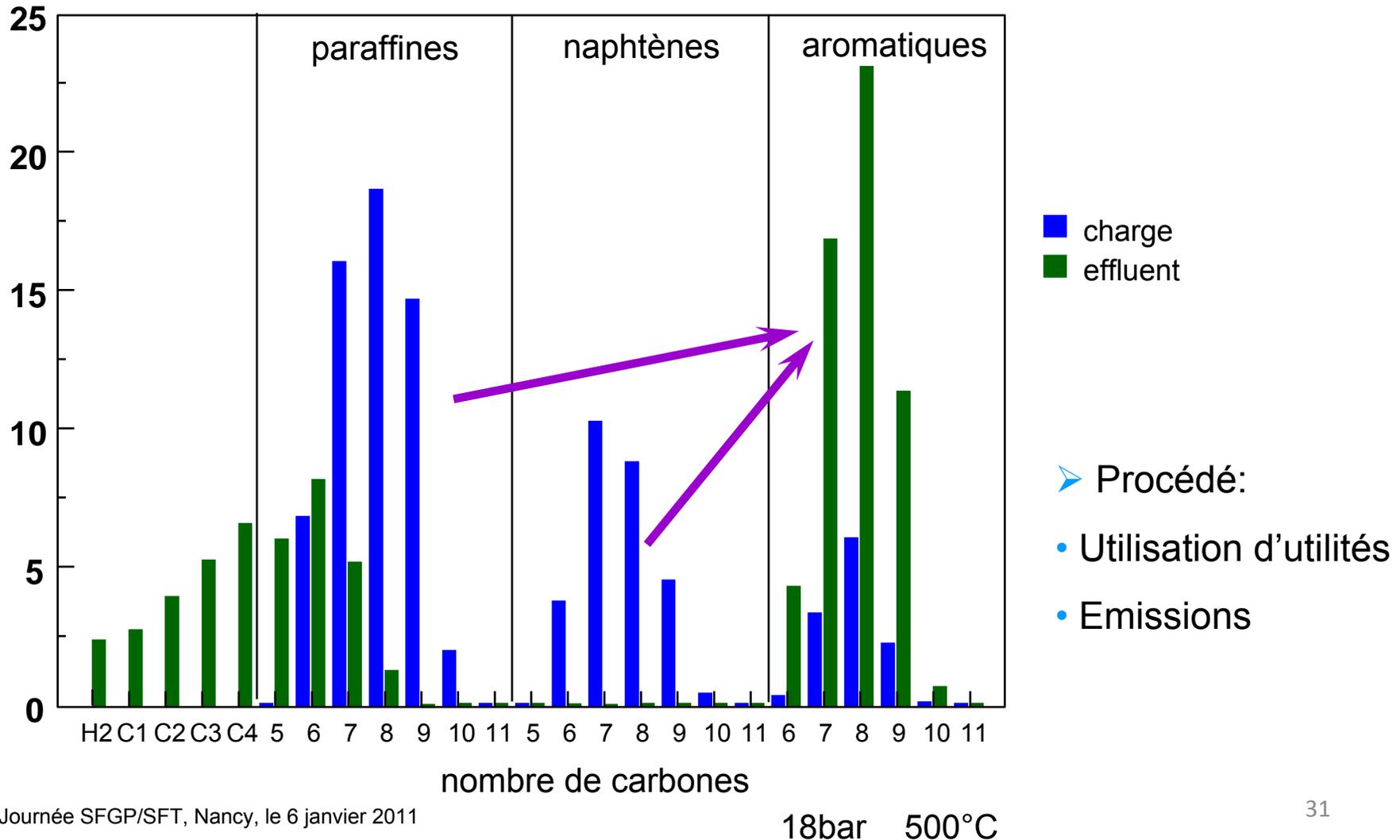
- Auto-inflammation → Usure mécanique

- Auto-inflammation → fonction du carburant pour un moteur donné

- n-heptane: IO=0, iso-octane: IO=100

- L'indice d'octane d'un carburant est donné par le pourcentage volumique d'iso-octane dans le mélange n-heptane/iso-octane

Evolution de la composition charge / effluent



Résumé des aspects thermodynamiques et cinétiques

Réactions parasites

Craquage:
- Réaction totale

Craquage ↘

Coke ↘

T ↘ (cinétique)

P_{H2} ↗

Réactions à promouvoir

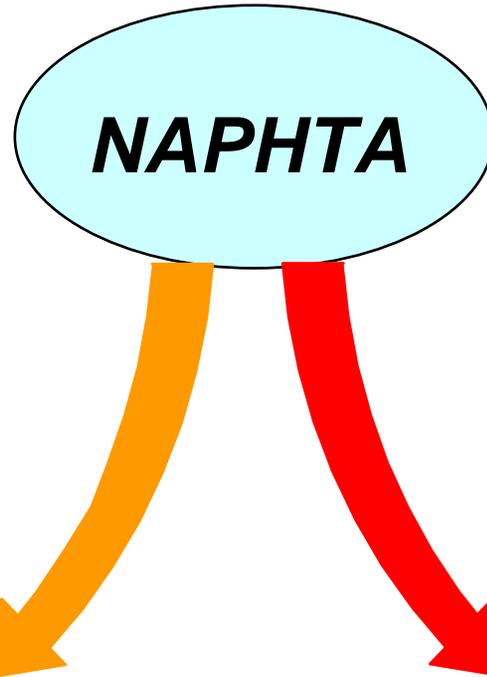
Déshydrogénation:
- Réaction équilibrée

$$-\Delta_r H^\circ(T) > 0$$

$$-\sum v_{i,\text{gaz}} > 0$$

Aromatiques ↗ **T** ↗

P ↘



Température : 480 à 530°C

Pression : 3 à 20 bars

Modélisation et simulation

- Réacteur adiabatique
- Ecoulement piston sans dispersion axiale
- Phase gaz
- Réacteurs: intégration des bilans de matières (34 constituants) et du bilan thermique par une méthode de Runge et Kutta

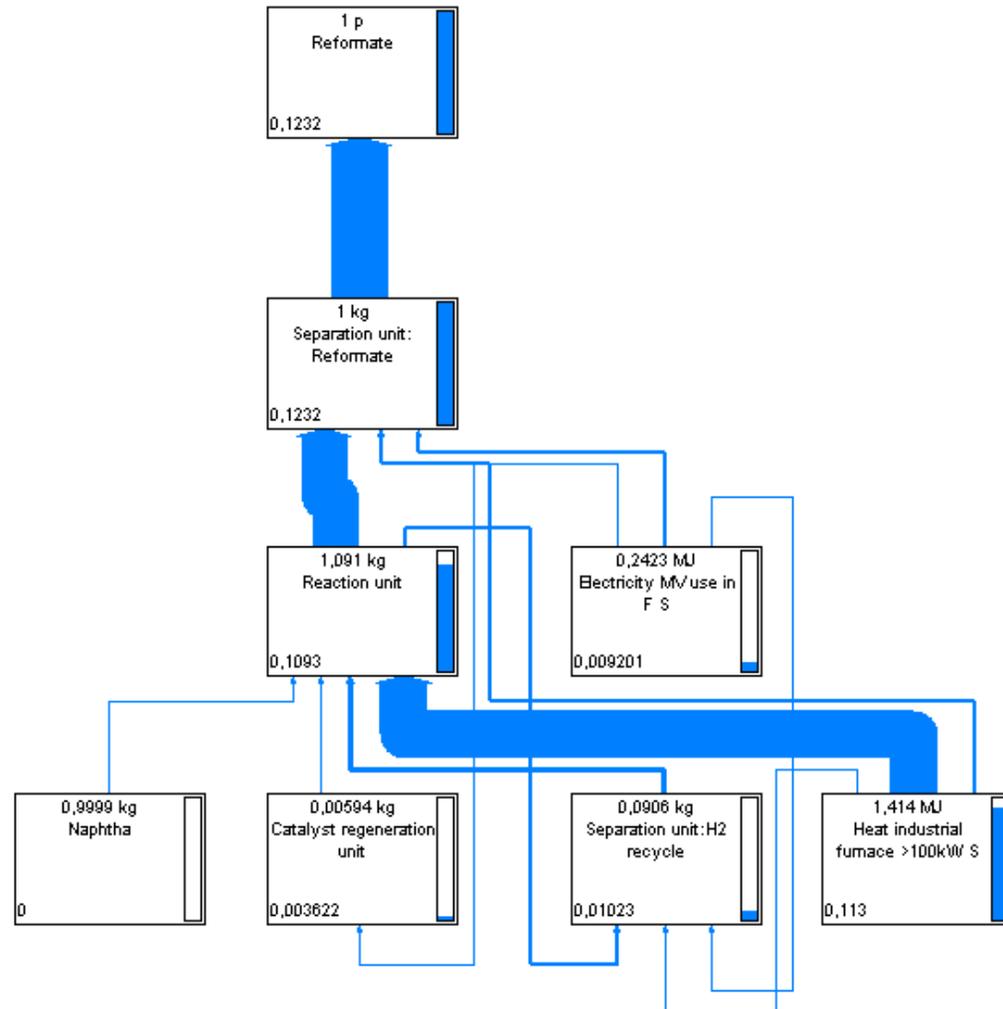
- Simulation du procédé complet à l'aide du logiciel Proll
- Prise en compte de la cinétique et de la thermodynamique des réactions chimiques dans les résultats de l'ACV

Résultats de l'ACV

- Arbre de cycle de vie obtenu par le logiciel Simapro
- Impact changement climatique
(émissions de GES relatives au reformat)

	Emissions GES (g _{eq} CO ₂ .kg ref ¹)
Total	123.2
Régénération du catalyseur	0.8 %
Electricité	7.5 %
Fours	91.7 %

(Procédé 1, Naphta 1, T = 810 K, allocation massique)



Bilan exergétique

➤ Bilan exergétique appliqué à un système ouvert en régime permanent

Combinaison du 1^{er} et du 2nd principe de la thermodynamique

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

➤ Rendement exergétique (*Kotas, 1995*)

$$\psi = \frac{\dot{B}_{s,mat}^{pdt\ principal}}{\sum_e \dot{B}_e}$$

➤ Destruction d'exergie dans le CCR

- Echangeurs de chaleurs (gradients thermiques) ~ 50 %
- Réacteurs (irréversibilité des réactions chimiques) ~ 20 %
- Fours (réactions de combustion+gradients thermiques) ~ 10 %
- Compression (compresseurs non isentropiques) ~ 10 %
- Séparation ~ 10 %